

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 607**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2007 PCT/EP2007/050655**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2007 WO07085598**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2007 E 07704089 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 1976899**

54 Título: **Composición curable**

30 Prioridad:

24.01.2006 EP 06100767

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.05.2017

73 Titular/es:

**HUNTSMANN ADVANCED MATERIALS
LICENSING (SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**MULLER-FRISCHINGER, ISABELLE MARIE
MARGUERITE**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 611 607 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

COMPOSICIÓN CURABLE**DESCRIPCIÓN**

- 5 Esta invención se refiere a sistemas epoxídicos de curado rápido, a base de resinas epoxídicas y como agente de curado, un aducto derivado del producto de reacción de una resina epoxídica con una mezcla de una monoamina volátil y una poliamina, en los que la monoamina volátil se retira de la mezcla de reacción tras la finalización de la reacción, o combinaciones de dicho aducto con una poliamina y/o una resina novolaca.
- 10 Las composiciones curables a base de compuestos de glicidilo y endurecedores de amina se usan ampliamente en la industria del recubrimiento para fines protectores, por ejemplo para recubrir sustratos metálicos y minerales.
- Las aminas usadas son, en particular, compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos y poliaminoamidas que contienen un grupo imidazolina a base de ácidos mono o polibásicos así como aductos de los mismos que contienen habitualmente una cantidad mayor de aminas restantes tras la reacción de aducción.
- 15 Estos compuestos se describen en Lee y Neville, Handbook of Epoxy Resins, 1967, capítulo del 6/1 al 10/19.
- 20 Algunas de las composiciones de resinas epoxídicas curables que usan los endurecedores de amina mencionados anteriormente, tienen tiempos de curación largos. Sin embargo, para determinadas aplicaciones, como las navales, se desea una vuelta rápida al servicio o un tiempo de fabricación más corto. Por tanto, se añaden muy a menudo aditivos como aceleradores, especialmente en el caso de endurecedores de poliamidoaminas y poliaminoimidazolininas, para alcanzar una velocidad de curado apropiada. Sin embargo, la mayoría de estos sistemas, a pesar de usar aceleradores, son no obstante todavía insuficientes en comparación con los nuevos requisitos de tiempo de curado para determinadas aplicaciones, como es el caso de las pinturas navales.
- 25 Ejemplos de aceleradores son aminas terciarias, ácidos, hidroxilaminas, bases de Mannich y fenoles usados para acelerar estos endurecedores. Tales aceleradores se enumeran, entre otros, en Lee y Neville, Handbook of Epoxy Resins, 1967, capítulo 10, tabla 10-9.
- 30 Además, se ha encontrado que 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) es particularmente adecuado puesto que mejora adicionalmente la resistencia al agua temprana del producto termoendurecido curado debido a su efecto de aceleración cuando se usa como aditivo acelerador. El acelerador bisfenol A se añade habitualmente en una cantidad de hasta el 25% basado en el endurecedor.
- 35 Sin embargo, se han encontrado desventajas que son la alta susceptibilidad al agua de tal endurecedor formulado. De hecho, cuando el endurecedor formulado absorbe cantidades de agua pequeñas debido a una alta humedad atmosférica (incluso de menos del 1% de agua pero que depende de la proporción de bisfenol A disuelto en el endurecedor formulado), esto da como resultado una cristalización de bisfenol A como sal. Esto se considera que es una gran desventaja, puesto que el endurecedor ya no puede procesarse o debe someterse de nuevo a un tratamiento final con un gran gasto. También se añade la adición del 1 al 5% de agua al sistema de resina epoxídica/endurecedor para acelerar la reacción de apertura de anillo de la resina epoxídica, precipitando entonces la mayor parte del bisfenol A disuelto de nuevo en forma de sal (descrito en la patente EP 1 040 150 A1).
- 40 Otro problema, que surge del uso de determinados tipos de aminas y que está directamente relacionado con su naturaleza, es algunas veces el fuerte efecto de carbamación (formación de carbamatos y blanqueamiento de superficie) observado especialmente en presencia de humedad y a baja temperatura, cuando todavía están presentes aminas sin reaccionar sobre la superficie del recubrimiento durante la fase de curado. Este es especialmente el caso de la amina dietilentriamina (DETA) y sus aductos derivados que muestran generalmente alta sensibilidad al agua y al dióxido de carbono. Estos problemas podrían resolverse parcialmente añadiendo por ejemplo bisfenol A a dicho aducto DETA con el fin de acelerar el proceso de curado y minimizar la formación de amina DETA libre sobre la superficie del recubrimiento; sin embargo la formulación del endurecedor con bisfenol A también introducirá posibles problemas relacionados con a la presencia de bisfenol A tal como se mencionó anteriormente.
- 45 Los problemas de exudación pueden resolverse algunas veces introduciendo un diluyente no reactivo, tal como alcohol bencílico o fenoxipropanol, ya que al menos desde el punto de vista práctico, el diluyente debe migrar sólo lentamente de la película. Se cree que un diluyente de este tipo introduce propiedades hidrófobas sobre la superficie de la película y algunas veces puede impedir (hasta cierto punto) la formación de carbamatos. Sin embargo, la adición de alcohol bencílico también puede afectar a las propiedades de curado del sistema formulado y muy a menudo prolongarlo.
- 50 Las composiciones de resinas epoxídicas curadas de aducto de amina también se dan a conocer en el documento EP-A-1136509.
- 55 Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar sistemas curables, que puedan superar las desventajas mencionadas anteriormente.
- 60 Un primer objeto de la invención son composiciones curables que comprenden
- 65

a) una resina epoxídica que contiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula, y

b) como agente de curado una composición que comprende

b1) el 40-80% en peso, preferiblemente el 45-70% en peso, de un producto de reacción de la reacción de

b1a) al menos un diglicidil y/o al menos un monoglicidil éter con

b1b) una composición que comprende una monoamina volátil y una poliamina,

usándose dicha composición b1b) en una cantidad para proporcionar un exceso de grupos amino en relación con grupos epoxi de b1a), y en la cual el exceso de monoamina se retira del producto de reacción,

b2) el 15-50% en peso, preferiblemente el 25-50% en peso, de una poliamina, y

b3) el 5-20% en peso, preferiblemente el 5-15% en peso, de una novolaca de polifenol,

y en la cual la suma de los componentes b1), b2) y b3) es del 100% en peso.

Compuestos epoxídicos adecuados a), usados adicionalmente según esta invención para la preparación de las composiciones curables, son productos disponibles comercialmente que contienen en promedio más de un grupo epoxi por molécula y son alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y puede llevar sustituyentes que no interfieren de manera material con la reacción de curado.

Los ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas para su uso incluyen las derivadas de fenoles mono y/o polihidroxiados y/o polinucleares, especialmente bisfenoles y novolacas. Son diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F y poliglicidil éteres de fenol polihidroxiado obtenido a partir de la reacción de fenol (o alquifenoles) y aldehídos tales como formaldehído. También pueden usarse poliglicidil éteres de alcoholes, glicoles o poliglicoles, y ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos.

Una enumeración extensa de estos compuestos puede encontrarse en el compendio "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" por A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlín, 1958, capítulo IV, y en Lee y Neville, "Handbook of Epoxy Resins", 1967, capítulo 2, páginas 257-307.

También es posible usar mezclas de dos o más de dos compuestos epoxídicos diferentes.

Los compuestos epoxídicos pueden ser líquidos en particular bisfenoles líquidos o novolacas líquidas. También pueden usarse resinas semisólidas o sólidas de bisfenoles o de tipo novolaca y mezclas de las mismas. Algunas resinas epoxídicas de bisfenol A sólidas de tipo 1 disponibles comercialmente están disponibles de Huntsman con los nombres comerciales Araldite® GT 7071 y GT 6071. En el caso de usar resinas semisólidas o sólidas, se necesita un disolvente para disolver la resina epoxídica y para reducir la viscosidad de forma que el producto pueda pulverizarse, como es el caso en aplicaciones navales. Adicionalmente, también pueden usarse compuestos epoxídicos derivados de reacciones de avance, por ejemplo el avance de novolacas con bisfenol A.

Además, también pueden usarse combinaciones de resinas epoxídicas con los denominados diluyentes reactivos, por ejemplo glicidil éteres de: fenoles mono o polihidroxiados, alcoholes alifáticos mono o polihidroxiados, alcoholes cicloalifáticos mono o polihidroxiados.

Algunos ejemplos adecuados son: cresilglicidil éter, p-terc-butil-fenilglicidil éter, n-dodecil-in-tetradecilglicidil éter, 1,4-butanodioldiglicidil éter, 1,6-hexanodiol-diglicidil éter, trimetilolpropanotriglicidil éter, poliglicidil éter como polioxipropilendiglicidil éter, ciclohexano-dimetanoldiglicidil éter, éster de glicidilo del ácido neodecanoico y del ácido ciclohexanodicarboxílico.

Si es necesario, puede reducirse adicionalmente la viscosidad de las resinas epoxídicas añadiendo tales diluyentes reactivos y sólo deben usarse en cantidades razonables de manera que los diluyentes no afecten desfavorablemente a las propiedades finales del producto termoendurecido. Las resinas epoxídicas y el diluyente reactivo mencionadas como ejemplos pueden usarse tanto para las composiciones curables como para la preparación de los aductos de amina-resina epoxídica, que pueden combinarse adicionalmente con la resina novolaca fenólica.

En una realización preferida de la invención se usan combinaciones del compuesto epoxídico a) con diluyentes reactivos, mezclando previamente la resina epoxídica con al menos un diluyente reactivo.

Según la invención, se prefiere seleccionar el compuesto a) de diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F, monoglicidil éter de fenoles monohidroxiados, mono o diglicidil éter de alcoholes cicloalifáticos mono o dihidroxilados, mono o diglicidil éter de alcoholes alifáticos mono o dihidroxilados.

Para el componente b) (dicho agente de curado) se usa una composición que comprende b1) el 40-80% en peso de

un producto de reacción de la reacción de b1a) un diglicidil y/o monoglicidil éter con un exceso de grupos amino en relación con grupos epoxi, en la cual el exceso de grupos amino se proporciona mediante b1 b) una composición en una razón molar de una monoamina volátil:poliamina de desde 20:1 moles hasta 2:1 moles, preferiblemente de desde 15:1 moles hasta 2:1 moles, lo más preferiblemente de desde 10:1 moles hasta 2:1 moles, y en la cual el exceso de monoamina se retira del producto de reacción mientras que permanece en la composición algo de poliamina sin reaccionar.

Mediante uso de un exceso de una mezcla de mono y poliamina se entiende un exceso de grupos amino proporcionados a partir tanto de la al menos una o más de una monoamina volátil como la al menos una o más de una poliamina en relación con grupos epoxi proporcionados por el di o monoglicidil éter o mezclas de los mismos; de modo que la reacción conduce a que los aductos estén prácticamente libres de grupos epoxi sin reaccionar.

Las monoaminas restantes se retiran de la composición tras completarse la formación del aducto, por ejemplo mediante destilación. Las monoaminas tienen preferiblemente un punto de ebullición inferior a 200°C a presión normal. Monoaminas adecuadas son aminas alifáticas o cicloalifáticas lineales o ramificadas que tienen un grupo amino unido a un residuo alifático o cicloalifático que consiste en de 3 a 8, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono. Especialmente preferida es butilamina, en la práctica un isómero de 1-butilamina, sec-butilamina o isobutilamina o una mezcla de las mismas. Como los isómeros de butilamina tienen puntos de ebullición por debajo de 80°C y por tanto muy por debajo de los puntos de ebullición de las poliaminas, un exceso de monoamina puede retirarse fácilmente de la composición mediante destilación mientras que permanece en la composición algo de exceso de poliamina. El punto de ebullición de las poliaminas usadas debe estar muy por encima del punto de ebullición de las monoaminas y, por consiguiente, en la práctica, los puntos de ebullición de las mono y poliaminas deben estar suficientemente separados para retirar esencialmente las monoaminas volátiles y no, o en un grado mucho menor, las poliaminas. Se considera que las monoaminas se retiran completamente de la mezcla de reacción si el contenido de monoaminas residuales no supera el 3% en peso basado en el aducto producido final b1).

Tras haberse retirado la monoamina sin reaccionar, permanece algo de exceso sin reaccionar de poliamina en la composición. Cantidades adecuadas de poliaminas que permanecen son de desde el 1 hasta el 30% en peso, preferiblemente del 1 al 25% en peso, lo más preferiblemente del 1 al 20% en peso basado en el agente de curado b1).

También es una realización preferida la preparación de un aducto b1) en presencia de disolventes convencionales como por ejemplo metoxipropanol, 1-butanol, xileno o mezclas de los mismos, habitualmente usados en formulaciones de pintura. Una enumeración extensa de disolventes con sus datos químicos, físicos y de seguridad se facilita en Scheller Solvent-Brevier. Tras completarse la reacción, el disolvente puede o bien retirarse mediante destilación o bien dejarse en la mezcla de reacción una vez que las monoaminas se han eliminado por destilación. El aducto formado *in situ* puede formularse adicionalmente con poliaminas y/o novolacas de polifenol para dar el endurecedor b1) en forma diluida. El componente b1 a) se selecciona preferiblemente de diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F, poliglicidil éter de novolacas de cresol o fenol polihidroxiado, mono o poliglicidil éter de alcoholes cicloalifáticos mono o polihidroxiados, mono o poliglicidil éter de alcoholes alifáticos mono o polihidroxiados.

Las poliaminas usadas según esta invención son aminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas como por ejemplo: 1,2-diaminoetano (etilendiamina (EDA)); 1,2-propanodiamina; 1,3-propanodiamina; 1,4-diaminobutano; 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina (neopentanodiamina); dietilaminopropilamina (DEAPA); 2-metil-1,5-diaminopentano; 1,3-diaminopentano; 2,2,4-trimetil-1,6-diaminohexano o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano y mezclas de los mismos (TMD); 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano; 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano; 1,2-bis(aminometil)ciclohexano; hexametilendiamina (HMD); 1,2- y 1,4-diaminociclohexano (1,2-DACH y 1,4-DACH); bis(4-aminociclohexil)metano; bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano; dietilentriamina (DETA); 4-azaheptano-1,7-diamina; 1,11-diamino-3,6,9-trioxoundecano; 1,6-diamino-3,6-dioxaoctano; 1,5-diamino-metil-3-azapentano; 1,10-diamino-4,7-dioxadecano; bis(3-aminopropil)amina; 1,13-diamino-4,7-10-trioxatridecano; 4-aminometil-1,8-diaminooctano; 2-butil-2-etil-1,5-diaminopentano; N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina; trietilentetramina (TETA); tetraetilenpentamina (TEPA); pentaetilenhexamina (PEHA); bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano; m-xililendiamina (MXDA); 5-(aminometil)biciclo[[2.2.1]hept-2-il]metilamina (NBDA norbornanodiamina); dimetildipropilendiamina; dimetilaminopropil-aminopropilamina (DMAPAPA); 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (o isoforondiamina (IPD)); diaminodiecilhexilmetano (PACM); dimetildiaminodiecilhexilmetano (Laromin C260); 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano; bis-aminometil-diecilpentadieno (tricyclodecildiamina (TCD)); poliaminoamidas que contienen grupo imidazolina derivadas de polietilenpoliaminas alifáticas y ácidos grasos dimerizados o trimerizados y aductos de los mismos obtenidos a partir de compuestos de glicidilo.

Además, polioxiálquilenpoliaminas, conocidas como Jeffamina[®], de Huntsman como D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000, ED-600, ED-900, EDR148, XTJ 590 y poliiminoalquilenpoliaminas, conocidas como Polymin[®] también pueden usarse dentro del marco de la presente invención, pero los aductos obtenidos muestran algo menos de reactividad que los obtenidos mediante poliaminas convencionales.

Poliaminas adicionalmente adecuadas son 1,14-diamino-4-11-dioxatetradecano; dipropilendiamina; 2-metil-1,5-pentanodiamina; N,N'-diciclohexil-1,6-hexanodiamina; N,N'-dimetil-1,3-diaminopropano; N,N'-dietil-1,3-diaminopropano; N,N-dimetil-1,3-diaminopropano; polioxiopropilendi y triamina secundaria; 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano; bis-(amino-metil)tricyclopentadieno; 1,8-diamino-p-mentano; bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)metano;

1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3-BAC); dipentilamina N-2-(aminoetil)piperazina (N-AEP); N-3-(aminopropil)piperazina; piperazina.

Las poliaminas preferidas se seleccionan de DETA, MXDA, IPD, TMD, 1,2-DACH y 1,3-BAC.

También es posible usar mezclas de varias de las aminas mencionadas anteriormente. Además, aunque para el fin de o bien formar el aducto b1) o bien proporcionar el componente adicional b2) puede usarse la misma amina, se prefiere usar poliaminas diferentes o mezclas de las mismas. No obstante, las poliaminas adecuadas y preferidas como componente b2) son las mismas que las mencionadas dentro del contexto de preparación del aducto b1) descrito anteriormente.

Preferiblemente, la poliamina del componente b1b) o b2) se selecciona de ni-xililendiamina, isoforondiamina, trimetilhexametildiamina, 1,2-diaminociclohexano; 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano, dietilentetramina, diaminodiecilohexilmetano:

Una ventaja de usar adicionalmente una poliamina en combinación con novolaca de polifenol es la reducción de la viscosidad mientras se conservan las propiedades de curado aceptables. Por tanto, es posible conseguir formulaciones con un alto contenido en sólidos o incluso libres de disolvente, lo que hace especialmente útiles a dichos agentes de curado para aplicaciones de bajo o ningún COV en las que deben satisfacerse requisitos de regulación desde el punto de vista ecológico

Una desventaja de usar adicionalmente una novolaca de polifenol es que los recubrimientos obtenidos podrían recuperar algo de coloración ligera y que la novolaca habitualmente conduce a un aumento de la viscosidad de la combinación endurecedora final. Por tanto, se necesita la adición de una poliamina b2) para reducir la viscosidad de la combinación de endurecedor. Sin embargo, tiene la desventaja de aportar algo de fragilidad a la película o el recubrimiento si se compara con el aducto usado sólo.

Por el contrario la adición de poliamina b2) al aducto tiene la ventaja de reducir la viscosidad de la combinación de endurecedor final. Sin embargo, se observa algo de pegajosidad, dependiendo del tipo de poliamina usada, especialmente en el caso de poliaminas cicloalifáticas y alifáticas, debido a una velocidad de curado insuficiente, que principalmente es visible a aplicación de temperatura muy baja a alrededor de 0°C.

Por tanto, una realización preferida de la invención es la combinación de b1), b2) y b3) como agente de curado b), en la cual b) es una composición que comprende

b1) el 40-80, preferiblemente el 45-70% en peso de un producto de reacción de la reacción de

b1 a) al menos un diglicidil y/o al menos un monoglicidil éter con

b1 b) una composición que comprende una monoamina volátil y una poliamina,

usándose dicha composición b1b) en una cantidad para proporcionar un exceso de grupos amino en relación con grupos epoxi a partir de b1 a), y en la cual el exceso de monoamina se retira del producto de reacción,

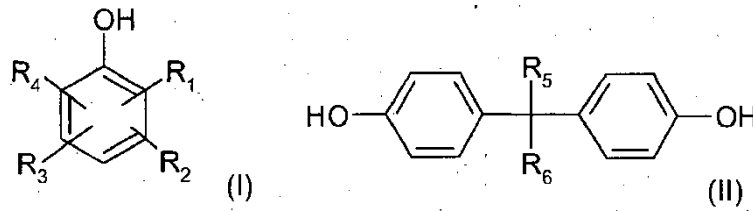
b2) el 15-60, preferiblemente el 25-50% en peso de una poliamina, y

b3) el 5-20, preferiblemente el 5-15% en peso de una novolaca de polifenol,

y en la cual la suma de los componentes b1), b2) y b3) es del 100% en peso.

Las novolacas usadas opcionalmente en la presente invención como componente b3) pueden prepararse según procedimientos bien conocidos haciendo reaccionar formaldehído o paraformaldehído con compuestos fenólicos (tales como fenol, metilfenol (cresol), dimetilfenol (xileno), otros alquilfenoles, los de tipo bisfenol, fenoles de tipo bifenilo y similares) usando, si se requiere, un catalizador tal como ácido oxálico. El/los compuesto(s) fenólico(s) así como cantidades catalíticas de ácido oxálico se colocan generalmente en un recipiente (con o sin disolvente o agua) y se añade en porciones formaldehído, preferiblemente paraformaldehído. Entonces se retiran los componentes volátiles mediante destilación a presión reducida. Las novolacas pueden obtenerse a partir de uno o una mezcla de compuestos fenólicos diferentes. Tales productos se describen, entre otros, en Houben-Weyl, 4ª edición, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 20, Makromolekulare Stoffe, parte 3, páginas 1800-1806.

En una realización preferida de la invención, la novolaca de polifenol es un homopolímero que resulta de la condensación de un compuesto fenólico de fórmula (I) o (II) con formaldehído (paraformaldehído) o un copolímero de compuestos fenólicos diferentes de fórmula (I) y/o (II) con formaldehído (paraformaldehído):



5 en la que en las fórmulas (I) y (II) R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , independientemente entre sí son H, radicales alquilo ramificados o no ramificados que contienen de 1 a 15 átomos de carbono, y R_5 , R_6 independientemente entre sí representan H, CH_3 , CF_3 .

10 En una realización adicional preferida de la invención, la novolaca de polifenol comprende compuestos fenólicos libres sin reaccionar, preferiblemente compuestos de fórmula (I) y/o (II), en una cantidad de no más del 10%, preferiblemente menos del 7,5%, lo más preferiblemente menos del 6% en peso, basado en el peso total de la combinación de endurecedor b).

15 Las novolacas preferidas derivadas de compuestos de fórmula (I) son aquellas en las que en la fórmula (I) R_1 , R_2 , R_3 , R_4 son o bien H (fenol), o bien alquilfenoles, en las que, mientras que los radicales restantes R_1 a R_4 son H, uno o dos de los radicales R_1 a R_4 son el radical $-CH_3$, o uno de los radicales R_1 a R_4 es un radical terc-butilo, o uno de los radicales R_1 a R_4 es un radical alquilo ramificado o no ramificado de cadena larga que contiene de 8 a 15 átomos de carbono.

20 Las novolacas preferidas derivadas de compuestos de fórmula (II) son aquellas en las que en la fórmula (II) R_5 , R_6 son o bien -H o bien $-CH_3$.

Las novolacas muy preferidas son las derivadas de compuestos de fórmula (I), y especialmente novolacas preferidas son las derivadas de fenol.

25 La cantidad de resina fenólica depende principalmente del tipo de mezcla de aminas usada para el componente b1) y b2) así como del tipo de resina fenólica usada como componente b3) para preparar el agente de curado y de las propiedades/viscosidad objetivo para una aplicación dada. A este respecto, la viscosidad del agente de curado debe ser preferiblemente menor de 20.000 mPa·s, lo más preferiblemente por debajo de 10.000 mPa·s a temperaturas ambientales (por ejemplo de 25°C). En el caso de endurecedores que tienen viscosidades altas o incluso que son semisólidos con viscosidades de cizalladura dinámica altas, es deseable añadir un disolvente al agente de curado. De hecho, para aplicación con pulverización o con brocha y también dependiendo del equipo de pulverización usado (equipo de pulverización tradicional o alimentación doble sin aire), siempre es deseable añadir un disolvente a la formulación final con el fin de fijar la viscosidad a un valor adecuado para hacer la pulverización aplicable por ejemplo menos de 1000 mPa·s para un equipo de pulverización tradicional. Comúnmente se usan disolventes convencionales, como mezclas de xileno/butanol o alcoholes puros.

35 Los endurecedores y compuestos epoxídicos se usan preferiblemente en cantidades aproximadamente equivalentes, es decir basadas en hidrógenos activos unidos a átomos de nitrógeno de amino y grupos epoxi reactivos. Sin embargo, también es posible usar el endurecedor o componente epoxídico en más o en menos de la cantidad equivalente. Las cantidades usadas dependen de las propiedades finales deseadas del recubrimiento formado.

45 La composición de resina epoxídica puede incluir además opcionalmente otros aditivos usados comúnmente seleccionados por ejemplo de aditivos de control de flujo, agentes antiespumantes, agentes antipandeo, pigmentos, agentes de refuerzo, cargas, elastómeros, estabilizadores, extendedores, plastificantes, retardadores de la llama, aceleradores, colorantes, sustancias fibrosas, agentes tixotrópicos y pigmentos anticorrosivos.

50 Tal como ya se ha mencionado, los aceleradores en cantidades catalíticas para las reacciones de resina epoxídica/amina pueden usarse además de los nuevos agentes de curado. Ejemplos adecuados son por ejemplo aceleradores de tipo base de Mannich como los aceleradores 2950 y 960-1 de Huntsman Advanced Materials, aminas terciarias como bencildimetilamina (BDMA), sales metálicas como hidróxidos y nitratos, siendo los más conocidos los metales del grupo I y grupo II tales como calcio, litio, etc., tal como se describe en los documentos EP 0 083 813 A1 y EP 0 471 988 A1, o pueden añadirse también ácidos como ácido salicílico. La cantidad de acelerador es de desde el 0,1 hasta el 10, preferiblemente desde el 0,3 hasta el 5, más preferiblemente desde el 0,5 hasta el 3% en peso basado en el peso total de los componentes b1), b2), b3) y el acelerador.

55 Como se mencionó anteriormente, también podría añadirse bisfenol A en cantidades catalíticas a la combinación de endurecedor con el fin de acelerar la reacción de curado aunque prestando atención a la posibilidad de una precipitación eventual de este componente.

60 La composición epoxídica descrita en el presente documento puede usarse para recubrimiento, adhesivo, materiales de revestimiento de suelo, colada, mecanizado o encapsulado, por nombrar algunas aplicaciones. Las composiciones epoxídicas tienen particularmente buena aplicabilidad para recubrimientos, especialmente cuando se

combina con pigmentos. Las composiciones epoxídicas que usan los endurecedores híbridos novedosos descritos anteriormente pueden combinarse ventajosamente, por ejemplo, con un pigmento anticorrosivo como fosfato de zinc o polvo de zinc para producir formulaciones de pintura que tienen una alta resistencia a la corrosión para aplicaciones de alta resistencia y navales. Además, las composiciones también pueden incluir pigmentos como óxido de hierro y dióxido de titanio y una carga como sulfato de bario, para proporcionar recubrimientos protectores para tuberías y tanques. Las formulaciones resultantes pueden aplicarse sobre al menos una superficie del sustrato que va a recubrirse de manera convencional mediante pulverización, recubrimiento con rodillos, aplicación con brocha, etc. o con equipos especiales como un equipo de pulverización de alimentación doble y similares, dependiendo del tiempo de gelificación del sistema.

Para las combinaciones de la invención de resina epoxídica y agente de curado específico, sorprendentemente se observó que se obtenía un tiempo de empleo útil prolongado de aproximadamente 40 min si se compara con un sistema que comprende un aducto obtenido a partir de la reacción de un compuesto de glicidilo y dietilendiamina (DETA) que incluye bisfenol A como acelerador (endurecedor comercial Aradur[®] 943), mientras que por lo demás se mantenía un rápida velocidad de curado. Dependiendo de la poliamina usada para la preparación del aducto b1b) el tiempo de empleo útil puede ser incluso más prolongado, por ejemplo si la poliamina usada es m-xililendiamina (MXDA), el tiempo de empleo útil alcanza entonces casi 70 min. Los tiempos de curado completos de los ejemplos citados son iguales o menores de 10 horas a 5°C y se consiguen en ausencia de disolventes, y por tanto son tan rápidos o incluso más rápidos que los tiempos de curado obtenidos usando fenalcaminas (poliamidas fenólicas alquiladas), que se conocen por proporcionar rápidos tiempos de curado a bajas temperaturas con un tiempo de empleo útil factible. Las ventajas adicionales del agente de curado de la invención, si se comparan con fenalcaminas, son menor o ninguna coloración y una buena resistencia al amarilleamiento de los recubrimientos obtenidos cuando están compuestos por el aducto aislado formulado únicamente.

Una ventaja adicional es que los dichos agentes de curado de la invención muestran muchos menos problemas de exudación que los aductos convencionales compuestos por ejemplo por DETA. También merece la pena mencionar que para la producción a gran escala, la mayoría de la monoamina usada puede recircularse si se separa por destilación tras la etapa de producción de formación del aducto.

Las propiedades mencionadas de proporcionar un largo tiempo de empleo útil combinado con rápidos tiempos de curado a bajas temperaturas hacen que los sistemas de la invención sean especialmente útiles para recubrimientos navales y marítimos, mantenimiento industrial, construcción, revestimientos de tanques y tuberías, adhesivo, materiales laminados, materiales compuestos, y aplicaciones de encapsulamiento eléctrico.

Ejemplos

Ejemplo A [agente de curado b) = b1]): Un aducto A aislado basado en el producto de reacción de una resina epoxídica con la mezcla de amina

Se preparó el aducto A aislado usando el siguiente procedimiento:

Se mezclaron 144,2 g de dietilentriamina (1,4 mol) junto con 510,8 g de butilamina (7,0 mol) en un recipiente de reacción a temperatura ambiente. Se purgó el recipiente de reacción durante algunos minutos con nitrógeno. Entonces, se incrementó la temperatura hasta 65°C y se añadieron 262,2 g de Araldite[®] GY 260 (diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), peso equivalente de resina epoxídica (EEW) de 187, 1,4 equivalentes) gota a gota a la mezcla de amina en el plazo de aproximadamente 120 minutos a 60°C con agitación. Se mantuvo la mezcla de reacción durante media hora a esta temperatura. Entonces, se separó por destilación el exceso de butilamina en el rotavapor a 75°C a vacío de 30 mbar. Adicionalmente, se separó la mezcla de reacción con nitrógeno y a alto vacío de menos de 1 mbar durante 30 minutos a una temperatura de 75°C. Se obtuvieron 460,7 g de aducto A de amina con una viscosidad de 14200 mPa•s (medido mediante el viscosímetro CAP 2000, cono 6, 500 rpm a 25°C) y un peso equivalente de hidrógeno calculado de 65,1. El contenido en DETA de amina libre calculado fue de aproximadamente el 16,6% en porcentaje en peso basado en el aducto A aislado.

Ejemplo B [agente de curado b) = b1), b2) y b3]): Preparación de la combinación B que contiene el aducto A aislado, 1,2-diaminociclohexano (1,2-DACH) y novolaca de fenol (Supraplast 3616)

Se mezcló adicionalmente el aducto A aislado del ejemplo A con la novolaca fenólica Supraplast 3616 y 1,2-diaminociclohexano (1,2-DACH) para dar el producto de combinación B, cuya composición y características se facilitan en la tabla 1. La combinación B obtenida tiene un peso equivalente de hidrógeno calculado de 45,8.

Tabla 1: Composición y características de la combinación de endurecedor B

Combinación de endurecedor	B
Aducto A aislado	50
1,2-DACH ¹⁾	40
Supraplast 3616	10
Viscosidad ²⁾ de endurecedor a 25°C (mPa•s)	950

¹⁾1,2-DACH= 1,2-diaminociclohexano;

²⁾Se determinó la viscosidad de la formulación a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 (norma ISO 3219) con cono 3 a 500 rpm.

Ejemplo C [agente de curado b) = b1), b2) y b3)]: Preparación de la combinación C obtenida con el aducto A aislado, 1,2-diaminociclohexano (1,2-DACH) y novolaca de fenol (Supraplast 3616)

5 Se mezcló adicionalmente el aducto A aislado del ejemplo A con Supraplast 3616 y 1,2-diaminociclohexano (1,2-DACH) para dar el producto de combinación C, cuya composición y características se facilitan en la tabla 2. La combinación obtenida C tiene un peso equivalente de hidrógeno calculado de 50,3.

Tabla 2: Composición y características la combinación de endurecedor C

10

Combinación de endurecedor	C
Aducto A aislado	60
1,2-DACH ¹⁾	30
Supraplast 3616	10
Viscosidad ²⁾ de endurecedor a 25°C (mPa*s)	2600
¹⁾ 1,2-DACH= 1,2-diaminociclohexano;	
²⁾ Se determinó la viscosidad de la formulación a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 (norma ISO 3219) con cono 3 a 500 rpm.	

Ejemplo D [agente de curado b) = b1)]: Un aducto D aislado basado en el producto de reacción de una resina epoxídica con la mezcla de amina

15 Se preparó el aducto D aislado usando el siguiente procedimiento:

Se mezclaron 2311,54 g de metaxililendiamina (1,7 mol) junto con 730 g de butilamina (10,0 mol) en un recipiente de reacción a temperatura ambiente. Se purgó el recipiente de reacción durante algunos minutos con nitrógeno. Entonces, se incrementó la temperatura hasta 70°C y se añadió una mezcla de 262,2 g de Araldite® GY 260 (diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), EEW 187, 1,4 equivalentes) y 54,55 g de Araldite® K (cresil-monoglicidil éter, EEW 182, 0,30 equivalentes) gota a gota a la mezcla de amina en el plazo de aproximadamente 120 minutos a 70°C con agitación. Se mantuvo la mezcla de reacción durante media hora a esta temperatura. Entonces, se separó por destilación el exceso de butilamina en el rotavapor a 75°C a vacío de 30 mbar. Adicionalmente, se separó la mezcla de reacción con nitrógeno y a alto vacío de menos de 1 mbar durante 30 minutos a una temperatura de 75°C. Se obtuvieron 643,4 g de aducto de amina D con una viscosidad de 3140 mPa*s (medido mediante el viscosímetro CAP 2000, cono 3, 50 rpm, a 25°C) y un peso equivalente de hidrógeno calculado de 62,5. El contenido en MXDA de amina libre calculado fue de aproximadamente el 25,1% en porcentaje en peso basado en el aducto D aislado.

30 Ejemplo E [agente de curado b) = b1)]: Un aducto E aislado basado en el producto de reacción de una resina epoxídica con la mezcla de amina

Se preparó el aducto E aislado usando el siguiente procedimiento:

35 Se mezclaron 206 g de dietilentriamina (2 mol) junto con 730 g de butilamina (10,0 mol) en un recipiente de reacción a temperatura ambiente. Se purgó el recipiente de reacción durante algunos minutos con nitrógeno. Entonces, se incrementó la temperatura hasta 75°C y se añadió una mezcla de 262,7 g de Araldite® GY 260 (diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), EEW 187, 1,4 equivalentes) y 46,51 g de Araldite® DY-397 (butanodioldiglicidil éter, EEW 114, 0,4 equivalentes) gota a gota a la mezcla de amina en el plazo de aproximadamente 120 minutos a 75°C con agitación. Se mantuvo la mezcla de reacción durante media hora a esta temperatura. Entonces, se separó por destilación el exceso de butilamina en el rotavapor a 75°C a vacío de 30 mbar. Adicionalmente, se separó la mezcla de reacción con nitrógeno y a alto vacío de menos de 1 mbar durante 30 minutos a una temperatura de 75°C. Se obtuvieron 599,3 g de aducto de amina E con una viscosidad de 2800 mPa*s (medido mediante el viscosímetro CAP 2000, cono 3, 50 rpm, a 25°C) y un peso equivalente de hidrógeno calculado de 57,1. El contenido en DETA de amina libre calculado fue de aproximadamente el 19,8% en porcentaje en peso basado en el aducto E aislado.

45 Ejemplo F [agente de curado b) = b1)]: Un aducto aislado F basado en el producto de reacción de una resina epoxídica con la mezcla de amina

Se preparó el aducto aislado F usando el siguiente procedimiento:

50 Se mezclaron 206 g de dietilentriamina (2 mol) junto con 365 g de butilamina (5,0 mol) en un recipiente de reacción a temperatura ambiente. Se purgó el recipiente de reacción durante algunos minutos con nitrógeno. Entonces, se incrementó la temperatura hasta 75°C y se añadió una mezcla de 262,7 g de Araldite® GY 260 (diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), EEW 187, 1,4 equivalentes) y 46,51 g de Araldite® DY-397 (butanodioldiglicidil éter, EEW 114, 0,4 equivalentes) gota a gota a la mezcla de amina en el plazo de aproximadamente 150 minutos a 75°C con agitación. Se mantuvo la mezcla de reacción durante media hora a esta temperatura. Entonces, se separó por destilación el exceso de butilamina en el rotavapor a 75°C a vacío de 30 mbar. Adicionalmente, se separó la mezcla de reacción con nitrógeno y a alto vacío de menos de 1 mbar durante 30 minutos a una temperatura de 75°C. Se

55

ES 2 611 607 T3

obtuvieron 572,5 g de aducto de amina F con una viscosidad de 8570 mPa·s (medido mediante el viscosímetro CAP 2000, cono 6, 50 rpm, a 25°C) y un peso equivalente de hidrógeno calculado de 58,6. El contenido en DETA de amina libre calculado fue de aproximadamente el 14,1% en porcentaje en peso basado en el aducto aislado F.

5 Ejemplos de uso

Ejemplo 1): Comparación de las propiedades de curado y las propiedades mecánicas del aducto A aislado con el endurecedor comercial Aradur 943

10 Las propiedades de curado del endurecedor A en combinación con la resina epoxídica Araldite GY 250 (diglicidil éter de bisfenol A, EEW 186) se compararon con las de Aradur® 943 combinado con GY 250. Los resultados de los tiempos de curado, que se determinaron a diferentes temperaturas de 0°C, 5°C y 23°C, se facilitan en la tabla 3. También se comparan en la tabla 3 las propiedades de curado de un aducto Aradur 943 basado en el producto de reacción de DETA (dietilentriamina) con una resina epoxídica líquida que contenía bisfenol A como acelerador. Los resultados de las propiedades de curado, por ejemplo el tiempo de curado completo, muestran que ambos endurecedores tienen tiempos de curado completo similares, siendo el tiempo de curado completo para el aducto acelerado DETA-GY 260 (Aradur 943) 5 horas y 7,5 h para el aducto A de la invención. Sin embargo, los tiempos libres de polvo son mucho más largos para el endurecedor rápido comparativo Aradur 943 de aproximadamente 6 horas a 23°C y casi de más de 24 horas a 5°C en comparación con el endurecedor A de la invención (aducto A aislado). Fue sorprendente observar en esta fase que tal aducto A aislado, que presenta también propiedades de curado rápido prácticamente comparables a las del endurecedor Aradur 943, también tiene un largo tiempo de empleo útil de casi 40 minutos en comparación con 14 minutos para el endurecedor Aradur 943. Este endurecedor comercial se usa esencialmente para aplicación de curado a baja temperatura, por ejemplo cuando se desea protección frente a la corrosión en condiciones rigurosas. Sin embargo, debido a su alta reactividad y tiempo de empleo útil corto de menos de 15 minutos cuando se combina con Araldite GY 250, necesita un equipo de pulverización de dos componentes para su aplicación.

Tabla 3: Propiedades de curado del sistema formulado que contiene aducto A aislado

Formulación	1	Comparativo 1
Resina epoxídica ¹⁾	74,51	83,04
Aducto A aislado ²⁾	25,49	---
Aradur 943 ³⁾	---	16,96
Viscosidad de la formulación a 25°C ⁴⁾	12160	8640
Tiempo de empleo útil para 100 g (minutos) ⁵⁾	40	14
Curado completo a 0°C/HR del 80% (horas) ⁶⁾	9	8
Libre de polvo a 0°C/HR del 80% (horas) ⁷⁾	>24	>24
Curado completo a 5°C/HR del 55% (horas) ⁶⁾	7,5	5
Libre de polvo a 5°C/HR del 55% (horas) ⁷⁾	11	>24
Curado completo a 23°C/HR del 50% (horas) ⁶⁾	3	2
Libre de polvo a 23°C/HR del 50% (horas) ⁷⁾	3	6

¹⁾ Araldite GY 250 con EEW de 186 en % en peso

²⁾ en % en peso

³⁾ Aradur 943 disponible de Huntsman Advanced Materials

⁴⁾ Se determinó la viscosidad de la formulación a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 (norma ISO 3219) con cono 6 a 500 rpm

⁵⁾ Se midió el tiempo de empleo útil mediante un sistema Tecam/Techne para 100 g de formulación a 23°C, norma británica BS 3532

^{6) 7)} Se midieron los tiempos de curado en un equipo Landolt usando láminas de vidrio recubiertas con las formulaciones anteriores. Para determinar el curado completo, se mueve hacia delante de manera continua una aguja sobre la lámina de vidrio recubierto durante exactamente 24 h; el curado completo se determina midiendo la distancia/el tiempo cuando la aguja, que penetra en la película, sale de la película. Para determinar el tiempo libre de polvo, se añade arena de manera continua a la superficie de recubrimiento; el tiempo libre de polvo se mide retirando la arena de la superficie de recubrimiento y midiendo la distancia/el tiempo en que la arena se pega sobre la superficie de recubrimiento. El grosor del recubrimiento medido sobre vidrio fue de entre 250-300 micrómetros.

30 La tabla 4 a continuación facilita la dureza en Persoz (s) en función de los tiempos de curado, a diferentes temperaturas de curado para la formulación 1 y el ejemplo comparativo 1.

Tabla 4: La dureza en Persoz del endurecedor de la invención en comparación con Aradur 943

Valores de dureza Persoz ¹⁾ para la formulación (s)	1	Comparativo 1
Tras 1 día (d) a 0°C/HR del 80%	8	9
7 d a 0°C/HR del 80%	30	25
14 d a 0°C/HR del 80%	114	39
Tras 1 día (d) a 5°C/HR del 55%	45	28
7 d a 5°C/HR del 55%	216	205
14 d a 5°C/HR del 55%	246	232
Tras 1 día (d) a 23°C/HR del 50%	245	325
7 d a 23°C/HR del 50%	254	374
14 d a 23°C/HR del 50%	316	380

¹⁾ Se midió la dureza Persoz sobre láminas de vidrio recubiertas con las formulaciones anteriores usando un durómetro de péndulo Byk (norma ISO 1522). El grosor del recubrimiento medido sobre vidrio fue de entre 250-300 micrómetros.

Ejemplo 2): Propiedades de curado y propiedades mecánicas de los endurecedores B y C en comparación con el endurecedor Aradur 943.

5 Las propiedades de curado de los endurecedores B y C también se compararon con las de Aradur 943 usando la resina epoxídica GY 250. Los resultados de los tiempos de curado, que se determinaron a diferentes temperaturas de 0°C, 5°C y 23°C, se facilitan en la tabla 5. Los tiempos de curado completos de los endurecedores de combinación se prolongan algo mediante la adición de 1,2-diaminociclohexano y Supraplast 3616 en comparación con el aducto A aislado puro en la formulación 1 y en comparación con Aradur 943. Sin embargo, el tiempo libre de polvo se reduce de nuevo en este caso mediante la modificación del sistema con Supraplast 3616 en comparación con Aradur 943 y también se reduce la viscosidad de la formulación en comparación con la formulación 1 y el comparativo 1. El aumento de la dureza en función del tiempo es tan bueno como para Aradur 943 y el aducto A aislado.

15 También se determinaron las propiedades mecánicas (la distensibilidad de película de Erichsen, resistencia al impacto de la película y resistencia de al doblado de la película) de los endurecedores A, B y C. A continuación se facilitan en la tabla 7 los resultados. El aducto A aislado presenta una mejor resistencia mecánica que los dos otros productos B y C tal como puede observarse a partir de valores de doblado, impacto y Erichsen bajos. Sin embargo, dependiendo de las propiedades objetivo, las combinaciones B y C son endurecedores interesantes puesto que presentan viscosidades de formulación mucho más bajas y por tanto pueden aplicarse incluso libres de disolvente.

Tabla 5: Propiedades de curado de la combinación aducto A/1,2-DACH/Supraplast 3616

Formulación	2	3	Comparativo 1
Resina epoxídica ¹⁾	80,31	78,79	83,04
Combinación de endurecedor B ²⁾	19,69	---	---
Combinación de endurecedor C ³⁾	---	21,21	---
Aradur 943	---	---	16,96
Viscosidad de la formulación a 25°C ⁴⁾	550,0	7000	8640
Tiempo de empleo útil para 100 g (minutos) ⁵⁾	43	37	14
Curado completo a 0°C/HR del 80% (horas) ⁶⁾	13	,12	8
Libre de polvo a 0°C/HR del 80% (horas) ⁷⁾	>24	>24	>24
Curado completo a 5°C/HR del 55% (horas) ⁶⁾	10	9	5
Libre de polvo a 5°C/HR del 55% (horas) ⁷⁾	10	10	>24
Curado completo a 23°C/HR del 50% (horas) ⁶⁾	3	3	2
Libre de polvo a 23°C/HR del 50% (horas) ⁷⁾	5	4	6

¹⁾ Araldite GY 250 con EEW de 186 en % en peso
²⁾ en % en peso
³⁾ en peso
⁴⁾ Se determinó la viscosidad de la formulación a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 (norma ISO 3219) con cono 6 a 500 rpm
⁵⁾ Se midió el tiempo de empleo útil mediante un sistema Tecam/Techne para 100 g de formulación a 23°C, norma británica BS 3532
⁶⁾⁷⁾ Se midieron los tiempos de curado en un equipo Landolt usando láminas de vidrio recubiertas con las formulaciones anteriores.

El grosor del recubrimiento medido sobre vidrio fue de entre 250-300 micrómetros.

5

Tabla 6: Dureza (en Persoz) de la película en función del tiempo de curado a diferentes temperaturas

Formulación	2	3	Comparativo 1
Dureza Persoz en [s] ¹⁾			
Tras 1 día a 0°C/HR del 80%	5	7	9
Tras 1 semana a 0°C/HR del 80%	80	82	25
Tras 2 semanas a 0°C/HR del 80%	176	188	39
Tras 1 día a 5°C/HR del 55%	27	35	28
Tras 1 semana a 5°C/HR del 55%	164	204	205
Tras 2 semanas a 5°C/HR del 55%	265	284	232
Tras 1 día a 23°C/HR del 50%	320	198	325
Tras 1 semana a 23°C/HR del 50%	354	321	374
Tras 2 semanas a 23°C/HR del 50%	358	359	380

¹⁾Se midió la dureza Persoz con un durómetro de péndulo Byk (norma ISO 1522). El grosor del recubrimiento medido sobre vidrio fue de entre 250-300 micrómetros.

Tabla 7: Resultados de pruebas mecánicas de formulaciones curadas a diferentes temperaturas que comprenden los endurecedores B y C en comparación con el aducto A aislado

Formulación	1	2	3
Erichsen ¹⁾			
Tras 1 semana a 23°C/HR del 50%	2,8	0,2	0,1
Tras 2 semanas a 23°C/HR del 50%	2,2	0,2	0,3
Tras 4 semanas a 23°C/HR del 50%	1,8	0,2	0,3
Deformación por impacto directo ²⁾			
Tras semana a 23°C/HR del 50%	>50<60	<10	<10
Tras 2 semanas a 23°C/HR del 50%	>50<60	<10	<10
Tras 4 semanas a 23°C/HR del 50%	>40<50	<10	<10
Doblado con mandril ³⁾			
Tras 1 semana a 23°C/HR del 50%	70	<10	<10
Tras 2 semanas a 23°C/HR del 50%	70	5	10
Tras 4 semanas a 23°C/HR del 50%	65	15	15

El grosor del recubrimiento medido sobre paneles de acero desengrasados fue de entre 250-300 micrómetros. ¹⁾ La prueba de indentación de Erichsen se midió sobre instrumentación Erichsen, un método convencional para medir la elasticidad de una película. En esta prueba, se presiona una esfera por la parte de atrás contra el panel. El nivel de indentación antes del agrietamiento se mide en mm (norma ISO 1520/norma DIN 53156).
²⁾ Se determina la deformación por impacto (impacto directo) dejando caer un punzón que tiene un peso de 2 kg, en cuya parte inferior hay una esfera de 20 mm de diámetro, directamente sobre la superficie recubierta desde una determinada altura, con la parte inferior hacia abajo. El valor dado es el producto del peso del punzón en kg y la altura de prueba máxima en cm a la que no puede encontrarse daño en el recubrimiento en cm · Kg (norma ISO 6272).
³⁾ Prueba de doblado alrededor de un mandril cilíndrico con un diámetro de 15 mm en condiciones normales. Es un procedimiento de prueba empírico para evaluar la resistencia de un recubrimiento al agrietamiento y/o desprendimiento del metal cuando se somete a doblado alrededor de un mandril cilíndrico en condiciones normales. Los valores se facilitan en grados (norma ISO 1519/norma DIN 53152).

10 Ejemplo 3): Propiedades mecánicas y de curado de los endurecedores D, E, F en comparación con el endurecedor Aradur 943.

15 Las propiedades de curado de los aductos D, E y F aislados de endurecedores se compararon con las de Aradur 943 comercial en combinación con resina epoxídica GY 250. Los resultados de los tiempos de curado, que se determinaron a diferentes temperaturas de 0°C, 5°C y 23°C, se facilitan en la tabla 8. Los tres aductos muestran mejores tiempos libres de polvo que el sistema comercial con Aradur 943 especialmente visible a 5° y 23°C.

20

Tabla 8: Propiedades de curado de la combinación aducto A/1,2-DACH/Supraplast 3616

Formulación	4	5	6	Comparativo 1
Resina epoxídica ¹⁾	74,87	76,82	76,04	83,04
Aducto D aislado ²⁾	25,13	---	---	---
Aducto E aislado ³⁾	---	23,18	---	---
Aducto aislado F ⁴⁾	---	---	23,96	---
Aradur 943				16,96
Viscosidad de la formulación a 25°C ⁵⁾	6720	6080	11520	8640
Tiempo de empleo útil para 100 g	70	35	33	14

ES 2 611 607 T3

(minutos) ⁹⁾				
Curado completo a 0°C/ HR del 80% (horas) ⁷⁾	12	13	11	8
Libre de polvo a 0°C/HR del 80% (horas) ⁸⁾	4	>24	>24	>24
Curado completo a 5°C/HR del 55% (horas) ⁷⁾	10	8	8	5
Libre de polvo a 5°C/HR del 55% (horas) ⁸⁾	2,5	10	13	>24
Curado completo a 23°C/HR del 55% (horas) ⁷⁾	4	3	2,5	2
Libre de polvo a 23°C/HR del 55% (horas) ⁸⁾	3	4	3,5	6
¹⁾ Araldite GY 250 con EEW de 186 en % en peso ²⁾ En % en peso ³⁾ En % en peso ⁴⁾ En % en peso ⁵⁾ Se determinó la viscosidad de la formulación a 25°C usando un viscosímetro CAP 2000 (norma ISO 3219) con cono 6 a 500 rpm ⁶⁾ Se midió el tiempo de empleo útil mediante un sistema Tecam/Techne para 100 g. ⁷⁾⁸⁾ Se midieron los tiempos de curado sobre un equipo Landolt usando láminas de vidrio recubiertas con las formulaciones anteriores				

También es comparable la dureza de recubrimiento acumulada de los tres aductos D, E y F con la del sistema Aradur 943 comercial, lo que significa que los diferentes sistemas se curan tan rápido como Aradur 943 (tabla 9). En este caso se observó de nuevo que los tiempos de empleo útiles de los tres aductos D, E y F son sorprendentemente mucho mayores que el del sistema Aradur 943 comercial. La dureza final de los recubrimientos preparados con los aductos de endurecedor E o F basados en DY 0397 (butanodioldiglicidil éter) tienen la dureza final más baja tras dos semanas de curado a 23°C cuando se compara con Aradur 943 y aducto D aislado.

Tabla 9: Dureza (en Persoz) de la película en función del tiempo de curado a diferentes temperaturas

Formulación	4	5	6	Comparativo 1
Dureza Persoz en [s] ¹⁾				
Tras 1 día a 0°C/humedad relativa del 80%	8	7	10	9
Tras 1 semana a 0°C/humedad relativa del 80%	67	86	36	25
Tras 2 semanas a 0°C humedad relativa del 80%	220	116	44	39
Tras 1 día a 5°C/humedad relativa del 55%	23	27	33	28
Tras 1 semana a 5°C/humedad relativa del 55%	283	240	127	205
Tras 2 semanas a 5°C/humedad relativa del 55%	301	242	209	232
Tras 1 día a 23°C/humedad relativa del 50%	367	263	253	325
Tras 1 semana a 23°C/humedad relativa del 50%	397	294	273	374
Tras 2 semanas a 23°C/humedad relativa del 50%	395	295	285	380
¹⁾ Se midió la dureza Persoz con un durómetro de péndulo Byk (norma ISO 1522). El grosor del recubrimiento medido sobre vidrio fue de entre 250-300 micrómetros				

Ejemplo 4) Resistencia a la corrosión del aducto A aislado y la combinación B

La resistencia a la corrosión se midió siguiendo la norma DIN 35167 y la norma DIN 50021-SS, la prueba de pulverización de sal. El aducto A y la combinación B se formularon ambos como un imprimador anticorrosivo tal como se facilita en las tablas 10 y 11 y se aplicó con una pistola de pulverización sobre paneles de acero Sa (100 mm x 70 mm) tratados chorro con arena a un grosor de 160 µm. Se dejaron curar los paneles recubiertos durante 7 días a 23°C/humedad relativa del 50% Tras este tiempo se realizaron trazos en forma de X en los paneles recubiertos con dispositivo el Scratch Stilus 463 de Erichsen, siendo cada trazo aproximadamente de 5 cm de longitud. Entonces se expusieron los paneles a pulverización de sal durante diferentes tiempos por ejemplo 500 h, 1000 h, 2000 h y 4000 h.

Tabla 10: Formulación de imprimador anticorrosivo con aducto A aislado del ejemplo A

Formulación de cebador	Partes en peso
Araldite GY 250/Modificador DW1765 [98:2]	85,1

Luvotix P 25 X (espesante)	8,1
ZP 10 (Fosfato de zinc)	22,5
Talco 10 MO	75,3
Óxido de hierro 130	14,85
BaSO ₄ EWO S	30,1
Aducto A aislado	29,1
Xileno-butanol 1:4	(Mezcla diluida hasta aprox. 1000 mPa•s)
- Se mezcló Araldite GY 250 con modificador DW 1765 (una pasta a base de resina epoxídica líquida de Huntsman Advanced Materials) en proporción en peso de 98:2 -Luvotix P 25 X es un agente tixotrópico (Lehmann&Voss&Co); fosfato de zinc ZP 10 (Heubach GmbH) -Talco 10 MO (Talc de Luzenac, Francia); sulfato de bario EWO [®] -S (Sachtleben Chemie GmbH) -Óxido de hierro rojo 130 (BAYER)	

Tabla 11: Formulación de cebador anticorrosivo con la combinación B del ejemplo B

Formulación de cebador	Partes en peso
Araldite GY 250/Modificador DW1765 [98:2]	85,1
Luvotix P 25 X (espesante)	8,1
ZP 10 (Fosfato de zinc)	22,5
Talco 10 MO	75,3
Óxido de hierro 130	14,85
BaSO ₄ EWO S	30,1
Combinación B	20,9
Xileno-butanol 1:4	(Mezcla diluida hasta aprox. 1000 mPa•s)

5 En la tabla 12 se facilitan los resultados de la prueba de corrosión en el caso del aducto A y la combinación B. El valor W_A en la fórmula I depende de la zona de corrosión de capa base creada durante el tiempo de exposición. Cuanto mayor se vuelve este valor, peor es la resistencia a la corrosión del recubrimiento. En el presente caso, se observó una corrosión de capa base mínima durante un tiempo de exposición de casi 4000 h.

$$\text{Fórmula (I): } W_A = \frac{A_1 - A_0}{2} \cdot \frac{1}{L}$$

10

A_1 = Superficie total de la zona bajo la corrosión en mm²;
 A_0 = Superficie de la línea trazada en mm²; L = Longitud de la línea trazada en mm

15

Tabla 12: Valor de W_A obtenido a diferentes tiempos de corrosión para el aducto A aislado y la combinación B

Sistema/tiempo de exposición	500 h	1000 h	2000 h	4000 h
Aducto A aislado/GY 250-DW1765 160 μm-WA	0	12	18	19
Aducto A aislado/GY 250-DW1765 160 μm superficie corroída, mm ²	0	241	361	393
Combinación B/GY 250-DW1765 160 μm-WA	4	9	16	17
Combinación B/GY 250-DW 1765 160 μm superficie corroída, mm ²	99	182	325	357
A_0 = Superficie de la línea trazada en mm ² = 10 x 1 mm ² L = Longitud de la línea trazada en mm = 10 mm				

Los recubrimientos compuestos por aducto A y la combinación B muestran una resistencia a la corrosión buena y equivalente y ambos pueden usarse adicionalmente en la formulación de imprimador, por ejemplo para aplicación de de alta resistencia y naval.

20

REIVINDICACIONES

1. Composición curable que comprende

5 a) una resina epoxídica que contiene en promedio más de un grupo epoxi por molécula, y

b) como agente de curado una composición que comprende

10 b1) el 40-80% en peso de un producto de reacción de la reacción de

b1 a) al menos un diglicidil y/o al menos un monoglicidil éter con

b1b) una composición que comprende una monoamina volátil y una poliamina,

15 usándose dicha composición b1b) en una cantidad para proporcionar un exceso de grupos amino en relación con grupos epoxi de b1 a), y en la cual el exceso de monoamina se retira del producto de reacción,

20 b2) el 15-50% en peso de una poliamina, y

b3) el 5-20% en peso de una novolaca de polifenol,

y en la cual la suma de los componentes b1), b2) y b3) es del 100% en peso.

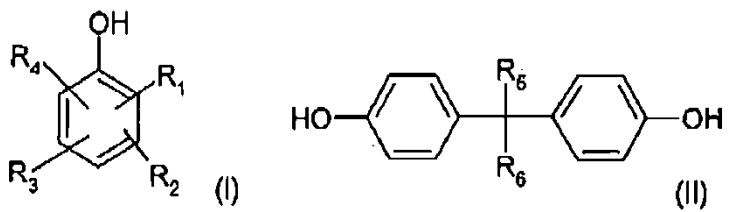
25 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente a) se selecciona de diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F, mono o diglicidil éter de alcoholes cicloalifáticos mono o dihidroxilados, mono o diglicidil éter de alcoholes alifáticos mono o dihidroxilados.

30 3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente a) se mezcla previamente con un diluyente reactivo.

35 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente b1a) se selecciona de diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F, poliglicidil éter de novolacas de cresol o fenol polihidroxiado, mono o poliglicidil éter de alcoholes cicloalifáticos mono o polihidroxiados, mono o poliglicidil éter de alcoholes mono o polihidroxiados.

40 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la poliamina del componente b1b) o b2) se selecciona de m-xililendiamina, isoforondiamina, trimetilhexametildiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano, dietilentetramina, diaminodiecilohexilmetano.

45 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la novolaca de polifenol es un homopolímero que resulta de la condensación de compuestos fenólicos de fórmula (I) o (II) con formaldehído (paraformaldehído) o un copolímero de compuestos fenólicos diferentes de fórmula (I) y/o (II) con formaldehído (paraformaldehído):



50 en la que en la fórmula (I) y (II) R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , independientemente entre sí son H, radicales alquilo ramificados o no ramificados que contienen de 1 a 15 átomos de carbono, y R_5 , R_6 independientemente entre sí representan H, CH_3 , CF_3 .

55 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la novolaca de polifenol comprende compuestos fenólicos libres sin reaccionar, preferiblemente compuestos de fórmula (I) y/o (II), en una cantidad de no más del 10%, preferiblemente menos del 7,5%, lo más preferiblemente menos del 5% en peso, basado en el peso total de la combinación de endurecedor b).

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el componente b1) se obtiene en presencia de un disolvente.

60 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además aditivos inorgánicos y/u orgánicos seleccionados de aditivos de control de flujo, agentes antiespumantes, agentes antipandeo, pigmentos, agentes de refuerzo, cargas, elastómeros, estabilizadores, extendedores,

ES 2 611 607 T3

plastificantes, retardadores de la llama, aceleradores, colorantes, sustancias fibrosas, agentes tixotrópicos, pigmentos anticorrosivos.

- 5
10. Composición según la reivindicación 9, en la cual se usa como aditivo ácido salicílico.
 11. Material curado, obtenido del curado de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 10
12. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para proporcionar adhesivos y recubrimientos protectores.