

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 189**

51 Int. Cl.:

C08K 3/20 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C08G 59/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2012 PCT/US2012/040818**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12170369**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2012 E 12796067 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2718355**

54 Título: **Agentes de curado de amina a base de agua para sistemas de resinas curables**

30 Prioridad:

08.06.2011 US 201161494490 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.05.2017

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS AMERICAS
LLC (100.0%)
10003 Woodloch Forest Drive
The Wodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**KINCAID, DEREK, SCOTT y
ZHOU, HUI**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 612 189 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).

AGENTES DE CURADO DE AMINA A BASE DE AGUA PARA SISTEMAS DE RESINAS CURABLES**DESCRIPCIÓN****5 Campo de la invención**

La presente descripción se refiere a agentes de curado a base de agua y a artículos producidos a partir de tales composiciones.

Antecedentes de la invención

10 Los sistemas a base de resina epoxídica se usan ampliamente como materiales de sellado, composiciones de recubrimiento, adhesivos, etc, en una variedad de campos tales como electricidad, electrónica e ingeniería civil y construcción porque, cuando se curan, presentan excelentes propiedades de aislamiento eléctrico, son resistentes a la humedad, resistentes al calor, resistentes a la soldadura, quimiorresistentes, duraderos, tienen excelentes propiedades adhesivas y resistencia mecánica.

15 Los sistemas a base de resina epoxídica de dos partes incluyen generalmente una resina epoxídica curable y un agente de curado para la resina epoxídica. Como ejemplos representativos típicos de agentes de curado están por ejemplo, dietilentriamina, trietilentetramina, isoforondiamina, diaminodifenilmetano, diaminodifenilsulfona, poliamidas, diciandiamida, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metil nádico, aminas terciarias, imidazoles y complejos de amina de trifluoruro de boro. Durante la preparación, tanto la resina epoxídica como el agente de curado se dispersan o disuelven generalmente en un disolvente, por ejemplo, un disolvente orgánico, para reducir la viscosidad. Surgen preocupaciones medioambientales significativas debido al uso de tales sistemas a base de disolvente, puesto que crean el potencial para la contaminación ambiental y riesgos sanitarios.

25 Numerosos agentes de curado disueltos o emulsionados en agua que pueden usarse para curar resinas epoxídicas se han desarrollado para abordar preocupaciones medioambientales y sanitarias. Por ejemplo:

la patente estadounidense n.º 4.197.389 da a conocer un agente de curado preparado haciendo reaccionar al menos un compuesto poliepoxídico con al menos un poliéter-poliol de polialquileno para formar un aducto que posteriormente se hace reaccionar con una poliamina;

la patente estadounidense n.º 5.246.984 enseña una composición de recubrimiento de resina epoxídica a base de agua de dos componentes que comprende una dispersión acuosa de una mezcla de un aducto de poliamina-epóxido compatible con agua preparado haciendo reaccionar un monoepóxido y poliepóxido con una poliamina y un aducto de poliamina-epóxido compatible con la resina preparado haciendo reaccionar un monoepóxido con una poliamina alifática o clicloalifática;

las patentes estadounidenses n.ºs 5.032.629 y 5.489.630 describen aductos de poliamina-epóxido compatibles con agua preparados haciendo reaccionar mono- o diaminas de poli(óxido de alquileno) con un poliepóxido para formar productos intermedios que posteriormente se hacen reaccionar con un exceso de poliamina;

la patente estadounidense n.º 6.013.757 da a conocer agentes de curado de poliamida transportados por agua producidos a partir de la reacción de ácidos dicarboxílicos de cadena larga y aminoalquilpiperazinas;

45 la patente estadounidense n.º 6.245.835 describe agentes de curado de aducto amino-resina epoxídica preparados haciendo reaccionar una polioxialquilendiamina con un poliepóxido y polioxialquilen-glicol diglicidil éter y emulsionando el producto de reacción en agua;

la patente estadounidense n.º 6.653.369 enseña un agente de curado de amina diluible en agua que incluye: un aducto obtenido mediante una reacción de dos etapas de un poliepóxido con una amina; y un emulsionante obtenido a partir de la reacción de poliepóxidos con agentes de extensión de cadenas; y

la patente estadounidense n.º 7.615.584 da a conocer un agente de curado formado mezclando un producto de reacción de una poliamina y resina epoxídica acuosa con un agente de curado de amina funcional.

55 Algunos de los problemas al usar agentes de curado libres de disolvente convencionales incluyen: presentan una viscosidad menor que la deseable haciendo que sean difíciles de aplicar y procesar; no pueden humedecer adecuadamente los sustratos para formar recubrimientos continuos o adherirse a la superficie de los sustratos a los que se aplican; presentan una vida útil corta cuando se mezclan con una resina epoxídica; o son difíciles de fabricar. Es un objeto de la presente invención proporcionar un agente de curado con bajos VOC novedoso para su uso con composiciones de resina epoxídica acuosa, que supere estos problemas así como cualquier problema que surja del olor, la toxicidad y/o inflamabilidad causado por el uso de disolventes, pueda fabricarse fácilmente y presente tanto baja viscosidad a contenido de sólidos alto como vida útil mejorada.

65 Sumario de la invención

La presente descripción proporciona un agente de curado de amina a base de agua para una resina curable que es

un producto de reacción de:

(A) una dispersión de resina epoxídica acuosa; y

- 5 (B) un componente de poliamina que consiste en un compuesto de poliamina cicloalifático.

El producto de reacción puede formarse en presencia o ausencia de un tensioactivo.

10 En otra realización, la presente descripción proporciona un procedimiento para la preparación del agente de curado de amina a base de agua que incluye poner en contacto un exceso del componente de poliamina (B) con el componente de dispersión de resina epoxídica acuosa (A) y opcionalmente en presencia de un componente de tensioactivo (C) de manera que el producto de reacción contiene hidrógenos de amina activos que pueden reaccionar con una resina curable.

15 En todavía otra realización, la presente descripción se refiere al uso del agente de curado de amina a base de agua anterior en un sistema de recubrimiento de dos componentes para curar resina curable dispersada previamente o líquida, modificada o sin modificar.

Descripción detallada de la invención

20 Si aparece en el presente documento el término “que comprende” y derivados del mismo, no se pretende excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicionales, aunque el mismo no se dé a conocer en el presente documento. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento mediante el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicionales, a menos que se indique lo contrario. Por otro lado, el término “que consiste esencialmente en”, si aparece en el presente documento, excluye del alcance de cualquier enumeración sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto los que no sean esenciales para la operatividad, y el término “que consiste en”, si se usa, excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o enumerado específicamente. El término “o”, a menos que se indique otra cosa, se refiere a los elementos enumerados individualmente así como en cualquier combinación.

30 Los artículos “un” y “una” se usan en el presente documento para hacer referencia a uno o más de uno (es decir, a al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, “un epóxido” significa un epóxido o más de un epóxido.

35 Las frases “en una realización” “según una realización” y similares, significan generalmente que se incluye la característica, estructura o propiedad particulares tras la frase en al menos una realización de la presente invención, y pueden incluirse en más de una realización de la presente invención. De manera importante, tales fases no hacen referencia necesariamente a la misma realización.

40 Tal como se usa en el presente documento, el término “radical cicloalifático” se refiere a un radical que tiene una valencia de al menos uno, y que comprende una serie de átomos que es cíclica pero que no es aromática. Por tanto, tal como se define en el presente documento un “radical cicloalifático” no contiene un grupo aromático. Un “radical cicloalifático” también puede comprender uno o más componentes no cíclicos. Por ejemplo, un grupo ciclopentilmetilo ($C_5H_9CH_2-$) es un radical cicloalifático C_6 que comprende un anillo de ciclopentilo (la serie de átomos que es cíclica pero que no es aromática) y un grupo metileno (el componente no cíclico). El término “un radical cicloalifático C_6-C_{20} ” incluye radicales cicloalifáticos que contienen al menos seis pero no más de 20 átomos de carbono.

50 El término “bajos VOC” significa que cuando el agente de curado está en forma líquida, contiene menos de aproximadamente el 10% en peso de compuestos orgánicos volátiles, preferiblemente menos de aproximadamente el 5% en peso de compuestos orgánicos volátiles, más preferiblemente menos del 1% en peso de compuestos orgánicos volátiles e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente el 0,1% en peso de compuestos orgánicos volátiles basándose en el peso de agente de curado líquido total.

55 Si la memoria descriptiva indica que un componente o característica “puede” o “podría” incluirse o tener una característica, no se requiere que ese componente o característica particular se incluya o tenga la característica.

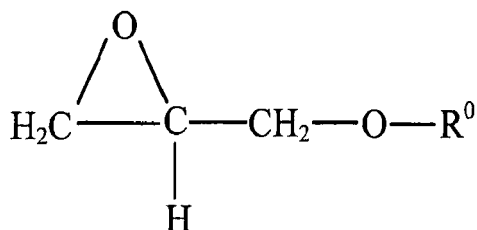
60 La presente invención se refiere generalmente a agentes de curado de amina a base de agua y métodos de producir tales agentes de curado de amina. Estos agentes de curado de amina a base de agua pueden usarse para curar, endurecer y/o reticular una resina curable. Los agentes de curado de amina a base de agua de la presente descripción son productos de reacción obtenidos a partir de la reacción de: (A) un componente de dispersión de resina epoxídica acuosa; y (B) un componente de poliamina que contiene un compuesto de poliamina cicloalifático. El producto de reacción puede formarse o bien en presencia o bien en ausencia de un tensioactivo. Los agentes de curado de amina a base de agua de la presente descripción se fabrican fácilmente, presentan baja viscosidad a contenido de sólidos alto, tienen buenas tasas de secado, tienen bajos VOC, sorprendentemente retienen una viscosidad estable durante un periodo de tiempo relativamente largo, y pueden aplicarse a sustratos con resinas

curables para producir recubrimientos de alto brillo transparente.

5 Según una realización, el componente de dispersión de resina epoxídica acuosa contiene una resina epoxídica reactiva que tiene una equivalencia de 1,2-epoxi (funcionalidad) de promedio, de más de 0,8 grupos epoxídicos por molécula, y en algunas aplicaciones al menos 1,5, a 6,5 grupos epoxídicos por molécula. La resina epoxídica reactiva puede estar saturada o sin saturar, lineal o ramificada, alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica, y puede portar sustituyentes que no interfieren materialmente durante la reacción con el compuesto de poliamina cicloalifática. Tales sustituyentes pueden incluir bromo o flúor. La resina epoxídica puede ser monomérica o polimérica, líquida o sólida, por ejemplo, un sólido de baja fusión a temperatura ambiente. En una realización, la resina epoxídica incluye glicidil éteres preparados haciendo reaccionar epíclorohidrina con un compuesto que contiene al menos 1,5 grupos hidroxilo aromáticos llevado a cabo en condiciones de reacción alcalinas. En otras realizaciones la resina epoxídica incluye monoepóxidos, diglicidil éteres de compuestos dihídricos, epoxi-novolacas y compuestos epoxídicos cicloalifáticos. Generalmente, las resinas epoxídicas contienen una distribución de compuestos con un número variante de unidades de repetición. Además, la resina epoxídica puede ser una mezcla de resinas epoxídicas. Por ejemplo, en una realización, la resina epoxídica puede comprender un monoepóxido y resina epoxídica di y/o multifuncional que tiene funcionalidades desde 0,7 hasta 1,3 y desde 1,5 hasta 2,5.

20 En una realización, la resina epoxídica reactiva se dispersa previamente en agua para formar la dispersión de resina epoxídica acuosa usando dispersantes y procesos conocidos. Generalmente, la cantidad de resina epoxídica reactiva dispersada oscila entre aproximadamente el 20%-75% en peso, basándose en el peso total de la dispersión de resina epoxídica acuosa. En otra realización, la cantidad de resina epoxídica dispersada oscila entre aproximadamente 45%-55% en peso, basándose en el peso total de la dispersión de resina epoxídica acuosa.

25 Los ejemplos de resinas epoxídicas reactivas específicas que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, las representadas por la fórmula



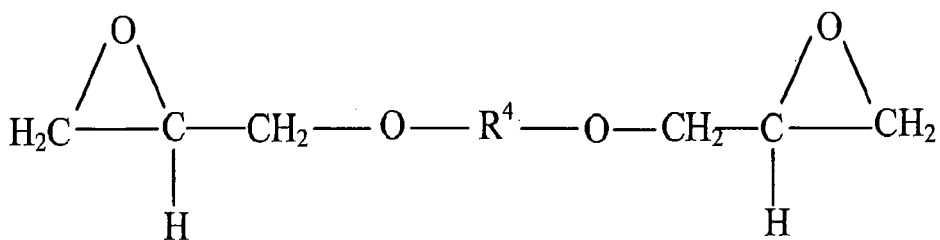
30 en la que R⁰ es un grupo alquilo C₁₋₂₂ lineal o ramificado,



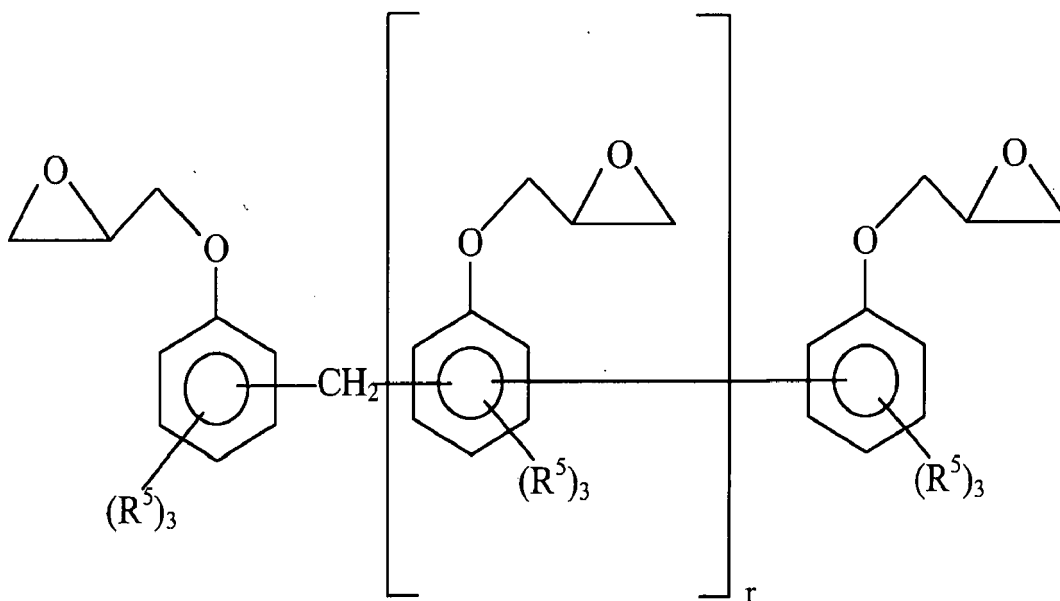
o -(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ en la que D es un grupo alquilo C₁₋₂₂ lineal o ramificado



35 en la que y es un número entero desde 1 hasta 6;

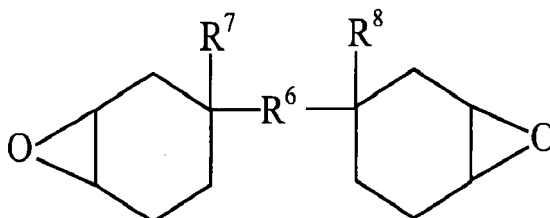


en la que R⁴ es un arilo divalente, cicloalifático divalente, alifático divalente, o grupo arilalifático divalente;



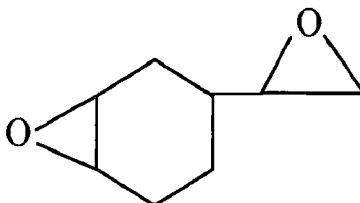
5

en la que R⁵ es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀ y r es un número entero desde 0 hasta 6; y



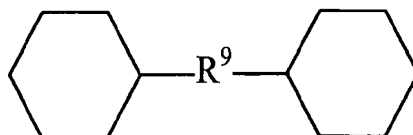
10

en la que R⁶ es un grupo alifático C₁₋₂₀ divalente que contiene opcionalmente grupo(s) éter o éster o junto con R⁷ y R⁸ forma un anillo espiro que contiene opcionalmente heteroátomos, y R⁷ y R⁸ son independientemente hidrógeno o junto con R⁶ forma un anillo espiro que contiene opcionalmente heteroátomos; o



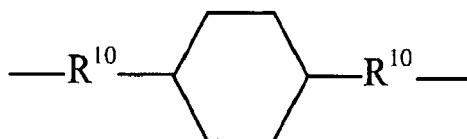
15

En algunas realizaciones, R⁴ es un grupo cicloalifático divalente que tiene la fórmula

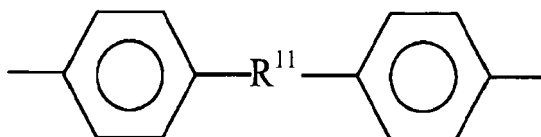


20

o



- 5 en la que R^9 y R^{10} son cada uno independientemente un grupo alquileo C_{1-20} o un grupo arilalifático divalente que tiene la fórmula



- 10 en la que R^{11} es un grupo alquileo C_{1-20} .

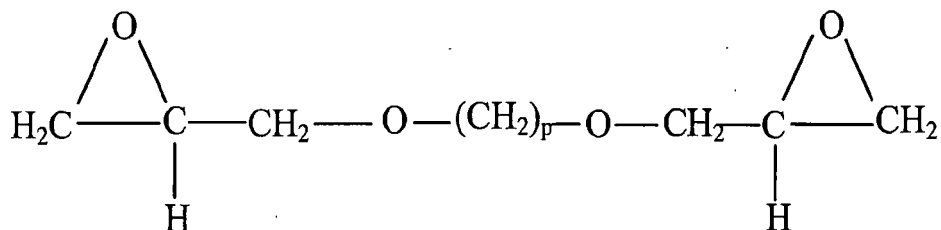
Según una realización, la resina epoxídica reactiva es una resina epoxídica difuncional seleccionada de un diglicidil éter de un fenol dihidrico, un diglicidil éter de un fenol dihidrico hidrogenado, un glicidil éter alifático, una epoxi-novolaca y una resina epoxídica cicloalifática.

- 15 Pueden producirse diglicidil éteres de fenoles dihidricos, por ejemplo, haciendo reaccionar un fenol dihidrico y una epiclorohidrina adecuadamente sustituida en condiciones alcalinas, o en presencia de un catalizador ácido con posterior tratamiento alcalino. Los ejemplos de fenoles dihidricos incluyen: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol-A); 2,2-bis(4-hidroxi-3-terc-butilfenil)propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano; bis(2-hidroxi-1-naftil)metano; 1,5-dihidroxinaftaleno; 1,1-bis(4-hidroxi-3-alquilfenil)etano y similares. También pueden obtenerse fenoles dihidricos adecuados a partir de la reacción de fenol con aldehídos tales como formaldehído (bisfenol-F). Los diglicidil éteres de fenoles dihidricos también incluyen productos de avance de los diglicidil éteres de fenoles dihidricos anteriores con fenoles dihidricos tales como bisfenol-A.

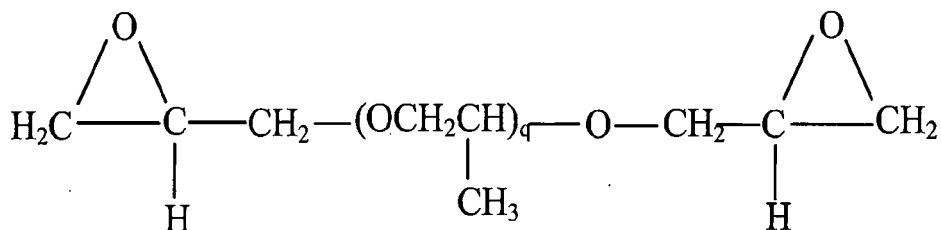
- 25 Los diglicidil éteres de fenoles dihidricos hidrogenados pueden producirse, por ejemplo, mediante hidrogenación de compuestos que tienen dos grupos hidroxilo alcohólicos libres seguido por una reacción de glicidación con una epihalohidrina en presencia de un catalizador de ácido de Lewis y posterior formación del glicidil éter mediante reacción con hidróxido de sodio. Los ejemplos de fenoles dihidricos adecuados incluyen los enumerados anteriormente.

- 30 Pueden producirse glicidil éteres alifáticos, por ejemplo, haciendo reaccionar una epihalohidrina con un diol alifático en presencia de un catalizador de ácido de Lewis seguido por conversión del producto intermedio de halohidrina al glicidil éter mediante reacción con hidróxido de sodio. Los ejemplos de glicidil éteres alifáticos preferidos incluyen los correspondientes a las formulas

35



y



40

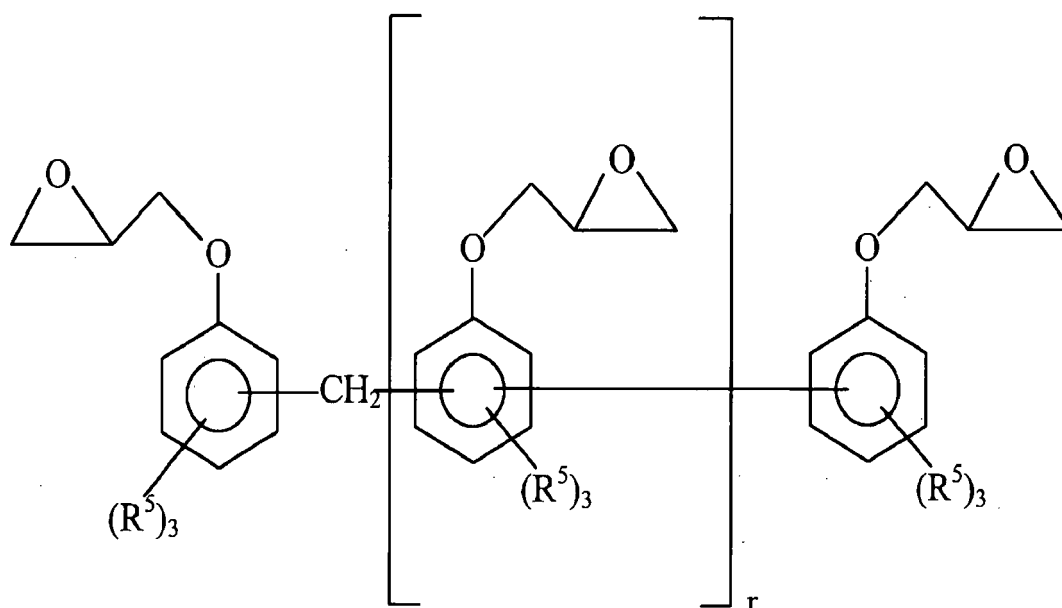
en la que p es un número entero desde 2-12, y en algunas realizaciones desde 2-6; y

q es un número entero desde 4-24, y en algunas realizaciones desde 4-12.

Los ejemplos de glicidil éteres alifáticos incluyen por ejemplo, diglicidil éteres de 1,4 butanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, hexanodiol, polipropilenglicol, y similares dioles y glicoles; y triglicidil éteres de trimetiloletano y trimetilolpropano.

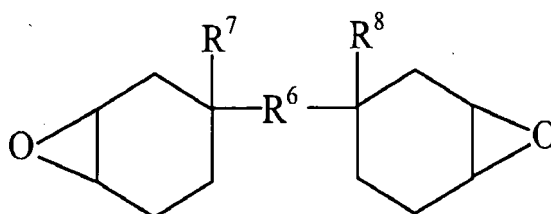
Los ejemplos de monoepóxidos incluyen los glicidil éteres de fenol, t-butilfenol, cresol, nonilfenol y alcoholes alifáticos; y monoácidos glicidados y resinas epoxídicas formadas a partir de alfa-olefinas y glicidoxialquilalcoxisilanos.

Pueden producirse epoxi-novolacas mediante condensación de formaldehído y un fenol seguido por glicidación mediante reacción de una epihalohidrina en presencia de un álcali. El fenol puede ser, por ejemplo, fenol, cresol, nonilfenol y t-butilfenol. Los ejemplos de las epoxi-novolacas preferidas incluyen las correspondientes a la fórmula

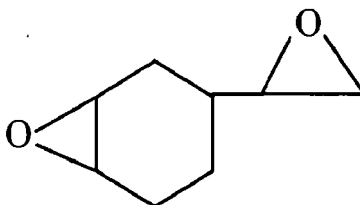


en la que R^5 es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} y r es un número entero desde 0-6. Las epoxi-novolacas generalmente contienen una distribución de compuestos con un número variante de unidades de fenoximetileno glicidado, r . Generalmente, el número citado de unidades es el número más próximo al promedio estadístico y al pico de la distribución.

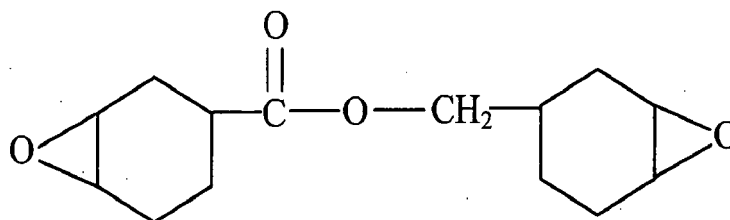
Pueden producirse compuestos epoxídicos cicloalifáticos epoxidando un compuesto que contiene cicloalqueno con más de un enlace olefínico con ácido peracético. Los ejemplos de compuestos epoxídicos cicloalifáticos incluyen los correspondientes a la fórmula



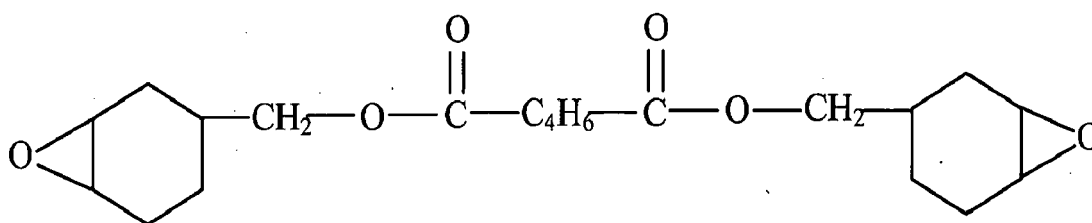
en la que R^6 es un grupo alifático C_{1-20} divalente que contiene opcionalmente grupo(s) éter o éster o junto con R^7 y R^8 forman un anillo espiro que contiene opcionalmente heteroátomos, y R^7 y R^8 son independientemente hidrógeno o junto con R^6 forman un anillo espiro que contiene opcionalmente heteroátomos; o



5 Los ejemplos de compuestos epoxídicos cicloalifáticos incluyen, por ejemplo, carboxilato de 3,4-epoxiclohexilmetil-(3,4-epoxi)ciclohexano, diéter-diepoxi dicicloalifático [2-(3,4-epoxi)ciclohexil-5,5-espiro(3,4-epoxi)-ciclohexano-m-dioxano], bis (3,4-epoxiclohexilmetil)adipato, bis(3,4-epoxiclohexil)adipato y dióxido de vinilciclohexeno [4-(1,2-epoxietil)-1,2-epoxiclohexano]. Las compuestos epoxídicos cicloalifáticos también incluyen compuestos de las formulas



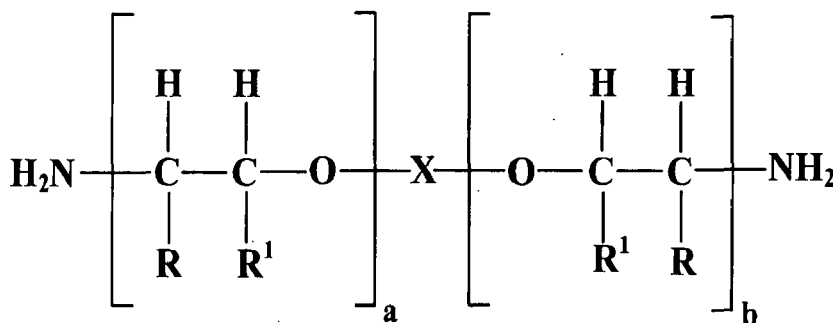
10 y



15 Según una realización, la dispersión de resina epoxídica acuosa tiene un peso equivalente de epóxido de igual a o mayor de 450 g/eq. En otra realización, la dispersión de resina epoxídica acuosa tiene un peso equivalente de epóxido de menos de aproximadamente 2000 g/eq. En todavía otra realización, la dispersión de resina epoxídica acuosa tiene un peso equivalente de epóxido de entre 450 g/eq-2000 g/eq, y en algunos casos, 475 g/eq-600 g/eq y en incluso otros casos, 490 g/eq-550 g/eq. El término "peso equivalente de epóxido", tal como se usa en la presente memoria descriptiva, implica los equivalentes recíprocos de los grupos epoxi contenidos por gramo de un compuesto epoxídico y pueden medirse mediante cualquier método de determinación conocido. Los ejemplos de tales métodos incluyen espectroscopía infrarroja (IR) o el método de valoración de HCl-piridina a través de la reacción con exceso de HCl en piridina y valoración del HCl restante con metóxido de sodio, o valoración en cloroformo con ácido perclórico en presencia de exceso de bromuro de tetraetilamonio y ácido acético glacial con una agitador de cristal violeta (cloruro de hexametil-pararosanilina, o valorando una muestra del producto de reacción con yoduro de tetrabutilamonio y ácido perclórico).

20 Según otra realización, la dispersión de resina epoxídica acuosa incluye una resina epoxídica reactiva que comprende una resina a base de bisfenol seleccionada del grupo de glicidil éteres de bisfenol A, glicidil éteres de bisfenol F, glicidil éteres modificados de bisfenol A, glicidil éteres modificados de bisfenol F y mezclas de los mismos y tiene un peso equivalente de epóxido de entre 450 g/eq-2000 g/eq.

25 En una realización, el componente de poliamina contiene un compuesto de poliamina cicloalifático que tiene la fórmula (1)



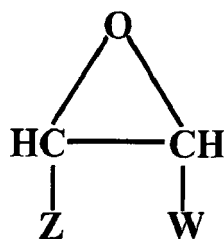
35 (1)

en la que R y R¹ son en cada caso, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado; X es un radical cicloalifático C₆-C₂₀; a es un número entero desde 1-5; y b es un número entero desde 1-

5.

El compuesto de poliamina cicloalifática de la fórmula (1) puede prepararse mediante métodos conocidos para los expertos en la técnica. Por ejemplo, puede prepararse utilizando un iniciador como material de partida que se carga a una zona de reacción de alcoxilación. El iniciador puede ser cualquier alcohol polihídrico susceptible a oxialquilación que contiene de 2 a 4 grupos hidroxilo. Los ejemplos del iniciador incluyen: un diol tal como un 1,3-diol incluyendo 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol y 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, hexilenodiol; un triol, tal como trimetilolpropano y trietilolpropano; y un tetrol tal como pentaeritritol.

Tras la carga, el iniciador se pone entonces en contacto con un óxido de alquileo en la zona de reacción de alcoxilación durante un periodo de tiempo suficiente para proporcionar un polioli precursor. El óxido de alquileo puede ser un óxido de alquileo que tiene fórmula:



en la que Z y W son independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado. Preferiblemente, el óxido de alquileo es óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de isobutileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de pentileno u óxido de estireno. La cantidad de óxido de alquileo que se pone en contacto con el iniciador puede oscilar entre aproximadamente 1,2-1,8 moles, y en algunos casos, desde aproximadamente 1,4-1,6 moles de óxido de alquileo por mol de iniciador. Adicionalmente, el periodo de tiempo en el que iniciador se pone en contacto con el óxido de alquileo es un periodo de tiempo suficiente para formar el polioli precursor y en algunos casos puede oscilar entre aproximadamente 0,5 horas y aproximadamente 24 horas.

La zona de reacción de alcoxilación puede ser un vaso de reacción cerrado en el que se lleva a cabo alcoxilación en condiciones de presión y temperatura elevadas y en presencia de un catalizador de base. Por ejemplo, puede realizarse alcoxilación a una temperatura que oscila entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 150°C y una presión que oscila entre aproximadamente 40 psi y aproximadamente 100 psi. El catalizador de base puede ser cualquier compuesto alcalino usado habitualmente para reacciones catalizadas por bases, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de potasio o hidróxido de cesio, o una amina terciaria, tal como dimetilciclohexilamina o 1,1,3,3-tetrametilguanidina. Tras la alcoxilación, el producto resultante puede separarse a vacío para retirar cualquier componente innecesario, tales como exceso de óxido de alquileo sin reaccionar, agua y/o catalizador de base, mientras que se deja el polioli precursor resultante.

El polioli precursor se usa entonces como materia prima en una etapa de aminación reductora. En algunos casos, antes de la aminación reductora, se neutraliza el polioli precursor con absorbente químico o ácido, tal como, por ejemplo, ácido oxálico o silicato de magnesio, y se filtra para la retirada de materiales insolubles. El polioli precursor se carga a una zona de aminación reductora en la que se pone en contacto con un catalizador de aminación reductora, a veces denominado catalizador de hidrogenación-deshidrogenación, y se amina de manera reductora en presencia de amoníaco e hidrógeno en condiciones de aminación reductora. Las condiciones de aminación reductora pueden incluir, por ejemplo, una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 275°C y una presión dentro del intervalo de aproximadamente 500 psi a aproximadamente 5000 psi con temperaturas dentro del intervalo de aproximadamente 180°C a aproximadamente 220°C y presiones dentro del intervalo de aproximadamente 1500 psi a aproximadamente 2500 psi que se usan en muchas realizaciones.

Puede usarse cualquier catalizador de hidrogenación adecuado, tal como los descritos en la patente estadounidense n.º 3.654.370. En algunas realizaciones, el catalizador de hidrogenación puede comprender uno o más de los metales del grupo VIII B de la tabla periódica, tal como hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, platino, mezclado con uno o más metales del grupo VI B de la tabla periódica tal como cromo, molibdeno o tungsteno. También puede incluirse un promotor del grupo IB de la tabla periódica, tal como cobre. Como ejemplo, puede usarse un catalizador que comprende desde aproximadamente 60 por ciento en moles hasta aproximadamente 85 por ciento en mol de níquel, aproximadamente 14 por ciento en moles a aproximadamente 37 por ciento en moles de cobre y aproximadamente 1 por ciento en moles a aproximadamente 5 por ciento en moles de cromo (como óxido de cromo), tal como un catalizador del tipo que se da a conocer en la patente estadounidense n.º 3.152.998. Como otro ejemplo, puede usarse un catalizador del tipo que se da a conocer en la patente estadounidense n.º 4.014.933 que contiene desde aproximadamente el 70% en peso hasta aproximadamente el 95% en peso de una mezcla de cobalto y níquel y desde aproximadamente el 5% en peso hasta aproximadamente el 30% en peso de hierro. Como otro ejemplo, puede usarse un catalizador del tipo que se da a conocer en la patente estadounidense n.º 4.1523.353, que comprende níquel, cobre y un tercer componente que puede ser hierro, zinc, zirconio o una mezcla de los

5 mismos, por ejemplo, un catalizador que contiene desde aproximadamente el 20% en peso hasta aproximadamente el 49% en peso de níquel, aproximadamente el 36% en peso hasta aproximadamente el 79% en peso de cobre y aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 15% en peso de hierro, zinc, zirconio o una mezcla de los mismos. Como aún otro ejemplo, puede usarse un catalizador del tipo que se da a conocer en la patente estadounidense n.º 4.766.245 que comprende aproximadamente el 60% en peso a aproximadamente el 75% en peso de níquel, y aproximadamente el 25% en peso a aproximadamente el 40% en peso de aluminio.

10 La aminación reductora se realiza preferiblemente de manera continua con el poliol precursor, amoníaco e hidrógeno cargándose continuamente a un reactor que contiene un lecho fijo de catalizador de aminación reductora y con el producto retirándose continuamente.

15 El producto se despresuriza adecuadamente de forma que se recupera el exceso de hidrógeno y amoníaco para su reciclaje y entonces se fracciona para retirar agua como subproducto de la reacción y para proporcionar la poliamina deseada.

20 Durante la aminación reductora, las condiciones de aminación reductora que pueden utilizarse incluyen el uso de desde aproximadamente 4 moles hasta aproximadamente 150 moles de amoníaco por equivalente hidroxilo de materia prima de poliol precursor. Se usa hidrógeno preferiblemente en una cantidad que oscila de aproximadamente 0,5 equivalentes molares a aproximadamente 10 equivalentes molares de hidrógeno por equivalente hidroxilo de materia prima de poliol precursor. Los tiempos de contacto dentro de la zona de reacción, cuando la reacción se realiza por lotes, pueden estar dentro del intervalo de desde aproximadamente 0,1 horas hasta aproximadamente 6 horas y más preferiblemente desde aproximadamente 0,15 horas hasta aproximadamente 2 horas.

25 Cuando se realiza la reacción de manera continua usando gránulos de catalizador, los tiempos de reacción pueden ser desde aproximadamente 0,1 gramos hasta aproximadamente 2 gramos de materia prima por hora por centímetro cúbico de catalizador y, más preferiblemente, desde aproximadamente 0,3 gramos hasta aproximadamente 1,6 gramos de materia prima por hora por centímetro cúbico de catalizador.

30 Además, la aminación reductora puede realizarse en presencia de aproximadamente 1 mol hasta aproximadamente 200 moles de amoníaco por mol de poliol precursor y más preferiblemente, desde aproximadamente 4 moles hasta aproximadamente 130 moles de amoníaco por mol de poliol precursor. Pueden emplearse desde aproximadamente 0,1 moles hasta aproximadamente 50 moles de hidrógeno por mol de poliol precursor y, más preferiblemente, desde aproximadamente 1 mol hasta aproximadamente 25 moles de hidrógeno por mol de poliol precursor.

35 La formación del producto de reacción de la dispersión de resina epoxídica acuosa y componente de poliamina tiene lugar en presencia de agua que está contenida en la dispersión de resina epoxídica acuosa. Además, en algunas realizaciones, puede añadirse agua adicional durante y/o tras la formación del producto de reacción de manera que se obtiene un nivel de sólidos deseado, por ejemplo, puede añadirse agua durante y/o tras la formación del producto de reacción de manera que se obtiene un nivel de sólidos del 20% en peso o más; preferiblemente del 40% en peso o más; e incluso más preferiblemente del 50% en peso o más. En otra realización, se añade agua durante y/o tras la formación del producto de reacción de manera que se obtiene un nivel de sólidos del 80% en peso o menos, preferiblemente del 75% en peso o menos, e incluso más preferiblemente del 70% en peso o menos.

45 La formación del producto de reacción también puede tener lugar en presencia de uno o más tensioactivos. Puede usarse cualquier tensioactivo conocido. Por ejemplo, los tensioactivos disponibles comercialmente que pueden usarse incluyen ácidos grasos etoxilados tales como tensioactivos de marca Disponil®; alquifenoles polioxi-etilenados tales como tensioactivos de marca Tergitol®, disoluciones de copolímero con grupos ácidos tales como tensioactivos de marca Disperbyk®, y dioles acetilénicos etoxilados tales como tensioactivos de marca Surfynol®. Además, el tensioactivo puede basarse en el producto de condensación de (i) un poliol alifático que tiene un peso molecular promedio de 200-20.000 g/mol y (ii) un diepóxido que tiene un peso equivalente de 90-3000 g/mol en el que la razón equivalente de los grupos OH con respecto a los grupos epoxi es de 1:0,85 a 1:3,0 y el peso equivalente epoxídico del producto de condensación es entre 500-400.000 g/eq. Estos tensioactivos se describen en la patente estadounidense n.º 5.236.974 en la columna 1, línea 32 a la columna 9, línea 30.

55 En algunas realizaciones, la razón equivalente de componente de poliamina (B) con respecto a la dispersión de resina epoxídica acuosa (A) usada en la formación del producto de reacción puede oscilar entre 2:1 y 12:1. En otra realización, la razón equivalente de componente de poliamina (B) con respecto a la dispersión de resina epoxídica acuosa (A) puede oscilar entre 4:1 y 8:1.

60 La presente descripción proporciona además un procedimiento para la preparación del agente de curado de amina a base de agua. Tal como se describió anteriormente, la dispersión de resina epoxídica acuosa se pone en contacto con el componente de poliamina en presencia o ausencia de tensioactivo. La reacción puede realizarse a temperatura ambiental o a temperaturas más altas. En una realización, la reacción se realiza a una temperatura controlada de entre 20°C-100°C, y en algunas realizaciones a una temperatura controlada de entre aproximadamente 40°C-70°C. La temperatura durante la reacción se mantiene durante un tiempo suficiente para

65

formar el producto de reacción que contiene hidrógenos activos de amina.

El agente de curado de amina a base de agua puede formularse con una composición de resina epoxídica curable para su uso en recubrimientos, especialmente recubrimientos a base de agua. Por tanto, en aún otra realización se proporciona un sistema de recubrimiento de dos partes que consiste en (1) el agente de curado de amina a base de agua según la presente descripción y (2) la composición de resina epoxídica curable. La cantidad de agente de curado de amina a base de agua usado en el sistema de recubrimiento es una cantidad suficiente para curar la composición de resina epoxídica y formar un recubrimiento continuo. En una realización, las cantidades del agente de curado de amina a base de agua y la composición de resina epoxídica curable en el sistema de recubrimiento son tales que la razón de equivalentes epoxídicos en la composición de resina epoxídica curable con respecto a equivalentes de amina en el agente de curado de amina a base de agua es desde 0,5:1 hasta 2:1; en algunos casos desde 0,6:1,4 hasta 1,4:0,6; y en más casos desde 0,8:1,2 hasta 1,2:0,8 e incluso en más casos desde 0,9:1,1 hasta 1,1:0,9.

La composición de resina epoxídica curable incluye cualquier resina epoxídica curable conocida, por ejemplo, resinas de mono y/o poliepóxido que incluyen, pero no se limitan a, las resinas epoxídicas reactivas descritas anteriormente. En una realización, la resina epoxídica curable es un glicidil éter de bisfenol o bisfenol F, un glicidil éter de bisfenol A o bisfenol F avanzado, un diepóxido líquido de una resina novolaca o una mezcla de los mismos.

Si se desea, pueden mezclarse o bien uno o bien ambos del agente de curado de amina a base de agua y la composición de resina epoxídica curable, antes de curar, con uno o más aditivos habituales, por ejemplo, un estabilizador, agente de extensión, carga, agente de refuerzo, pigmento, colorante, plastificante, agente de adhesividad, caucho, acelerador, diluyente o cualquier mezcla de los mismos.

Los estabilizadores que pueden emplearse incluyen: fenotiazina en sí o fenotiazinas sustituidas en C que tienen de 1 a 3 sustituyentes o fenotiazinas sustituidas en N que tienen un sustituyente, por ejemplo, 3-metil-fenotiazina, 3-etilfenotiazina, 10-metil-fenotiazina; 3-fenil-fenotiazina, 3,7-difenil-fenotiazina; 3-clorofenotiazina, 2-clorofenotiazina, 3-bromofenotiazina; 3-nitrofenotiazina, 3-aminofenotiazina, 3,7-diaminofenotiazina; 3-sulfonil-fenotiazina, 3,7-disulfonil-fenotiazina, 3,7-ditiocianatofenotiazina; catecoles y quininas sustituidas, naftenato de cobre, dimetilditiocarbonato de zinc y ácido fosfotúngstico hidratado. Los agentes de extensión, agentes de refuerzo, cargas, aceleradores y pigmentos que pueden emplearse incluyen, por ejemplo: alquitrán de hulla, betún, fibras de vidrio, fibras de boro, fibras de carbono, celulosa, polvo de polietileno, polvo de polipropileno, mica, amianto, polvo de cuarzo, yeso, trióxido de antimonio, bentonas, aerogel de sílice ("aerosil"), litopón, barita, dióxido de titanio, eugenol, peróxido de dicumilo, isoeugenol, negro de carbón, grafito y polvo de hierro. También es posible añadir otros aditivos, por ejemplo, agentes retardantes de llama, agentes de control de flujo tales como siliconas, acetato-butirato de celulosa, poli(butirato de vinilo), ceras, estearatos y similares (que se usan también en parte como agentes de liberación de molde).

En otra realización, la presente descripción proporciona un método de formación de un recubrimiento en un sustrato con el sistema de recubrimiento de dos partes. El método incluye poner en contacto el agente de curado de amina a base de agua con la composición de resina epoxídica curable, que en la mayoría de los casos se dispersa en agua, y aplicar los materiales combinados sobre un sustrato. Entonces el recubrimiento se somete a condiciones de curado para curar el recubrimiento incluyendo tales condiciones, condiciones ambientales o bajo calor. En otra realización, el agente de curado de amina a base de agua se pone en contacto con la composición de resina epoxídica curable en forma de sólido, se combina la mezcla, se dispersa en agua, se aplica sobre un sustrato y entonces el recubrimiento se somete a condiciones de curado tal como se describió anteriormente.

El recubrimiento aplicado puede curarse durante cualquier periodo de tiempo suficiente para permitir que se endurezca el recubrimiento, tal como, por ejemplo, desde 1 minuto hasta aproximadamente 10 días. En otra realización, con el fin de conseguir un curado más rápido y/o más completo, los recubrimientos obtenidos a partir del agente de curado de amina a base de agua y la composición de resina epoxídica curable según la presente descripción se calientan a 50°C hasta 120°C durante un periodo de tiempo, tal como durante aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 24 horas. Por tanto, en aún otra realización, se proporciona un artículo o sustrato recubierto con el sistema de recubrimiento de dos partes de la presente descripción.

El sistema de recubrimiento de dos partes de la presente descripción puede usarse en una variedad de aplicaciones, tales como cebadores, barnices, cargas, selladores transparentes, pinturas protectoras, recubrimientos, precintos, morteros delgados y similares. También pueden usarse para diversos soportes laminados tales como piscinas, paredes, suelos cementados, losetas esmaltadas, etc.

Según una realización, el sistema de recubrimiento de dos partes se usa como recubrimiento protector para un sustrato. El agente de curado de amina a base de agua puede aplicarse a una o más superficies de un sustrato, antes de, posteriormente a, o simultáneamente con la composición de resina epoxídica curable, a un grosor deseado mediante métodos bien conocidos para los expertos en la técnica, tales como, pulverización, inmersión, barnizado, pintura, revestimiento por rodillos, etc. Tras la aplicación, se cura el recubrimiento en condiciones ambientales y/o mediante la aplicación de calor. El sustrato puede ser, pero no se limita a, cemento, metal, hormigón, ladrillo, placa

de cemento o paneles de yeso El sistema de recubrimiento de dos partes puede usarse o bien como cebador, recubrimiento medio o final o protector de la superficie.

Ejemplos

5 Ejemplo 1. Este ejemplo ilustra la preparación de un agente de curado de amina a base de agua según la presente descripción. A un matraz de 500 ml, de fondo redondo de 4 cuellos, equipado con un agitador mecánico, termopar y embudo de goteo, se le cargó con 45 gramos (0,672 eq) de un compuesto de poliamina cicloalifático (poliamina RFD 270 Jeffamine®), 41 gramos de agua y 11 gramos de tensioactivo (tensioactivo PEG4000), que se basa en la
10 preparación tal como se ilustra en el ejemplo 1-1 de la patente estadounidense n.º 5.236.974). Se calentaron los contenidos del matraz hasta 60°C, y se añadieron 100 gramos de una dispersión de resina epoxídica acuosa (resina PZ 3961 Araldite®) en unos minutos mientras se mantenía una temperatura de reacción dentro del matraz de 60°C. Después de que se completara la adición, se mantuvo la temperatura de la mezcla a 60°C durante 60 minutos
15 adicionales y se transfirió el producto de reacción a un recipiente adecuado. El producto de reacción obtenido era una dispersión blanca que tenía un contenido en sólidos del 54% en peso, un peso equivalente de amina-hidrógeno (AHEW) de 348 g/eq y una viscosidad de 328 mPa·s a 25°C.

Ejemplos 2-4. Se prepararon agentes de curado de amina a base de agua adicionales no según la presente descripción, siguiendo los procedimientos descritos en el ejemplo 1. El ejemplo 2 se preparó a partir de una diamina de poli(oxipropileno) (amina D230Jeffamine®); el ejemplo 3 se preparó a partir de isoforonodiamina; y el ejemplo 4 se preparó a partir de 1,2-diaminociclohexano. El producto de reacción del ejemplo 2 tenía un contenido en sólidos del 51% en peso, un AHEW de 350 g/eq, y una viscosidad de 141 mPa·s a 25°C. El producto de reacción del
20 Ejemplo 3 tenía un contenido en sólidos del 53% en peso, un AHEW de 347 g/eq, y una viscosidad de 513 mPa·s a 25°C. El producto de reacción del ejemplo 4 tenía un contenido en sólidos del 52% en peso, un AHEW de 347 g/eq, y una viscosidad de 270 mPa·s a 25°C. La tabla 1 resume adicionalmente las propiedades de los ejemplos 1-4:

Tabla 1

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Tamaño de partícula (µm)				
d(0,5)	2,704	198,232	13,012	1,154
d(0,9)	4,710	380,465	263,429	40,618
Tamaño de partícula tras 1 mes en cámara a 40°C		No estable*	No estable*	No estable*
d(0,5)	3,107			
d(0,9)	5,351			
AHEW (g/eq)	348	350	347	347
Contenido en sólidos total (% en peso)	54	52	53	52
Viscosidad a 25°C (mPa·s)	328	141	513	270
* No estable durante la noche.				

30 Ejemplo 5. Se prepararon recubrimientos a partir de los agentes de curado de amina a base de agua de los ejemplos 1-4 y una composición de resina epoxídica curable líquida (resina GY6010Araldite®). Los recubrimientos presentaron las siguientes propiedades.

Tabla 2

Propiedad	Ejemplo 1 + resina epoxídica	Ejemplo 2 + resina epoxídica	Ejemplo 3 + resina epoxídica	Ejemplo 4 + resina epoxídica
Película	Transparente	Transparente	Opaca	Opaca con superficie pegajosa
Persoz				
Dureza				
1 día	237	43	99	39
7 días	307	129	174	88
Dureza del lápiz	F	5B	B	6B

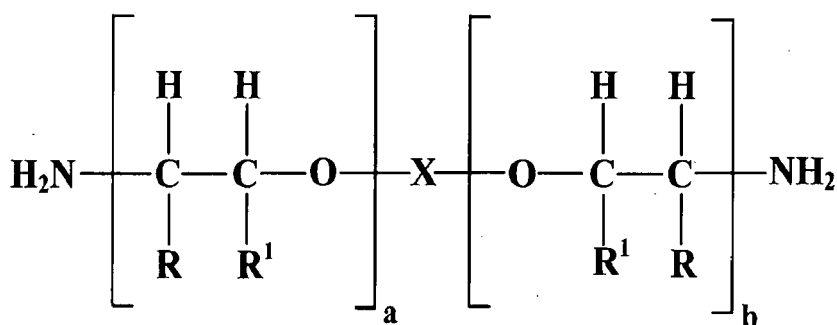
El contenido dado a conocer anteriormente ha de considerarse ilustrativo.

REIVINDICACIONES

1. Agente de curado de amina a base de agua para una resina curable que es un producto de reacción obtenido a partir de la reacción de:

(A) una dispersión de resina epoxídica acuosa; y

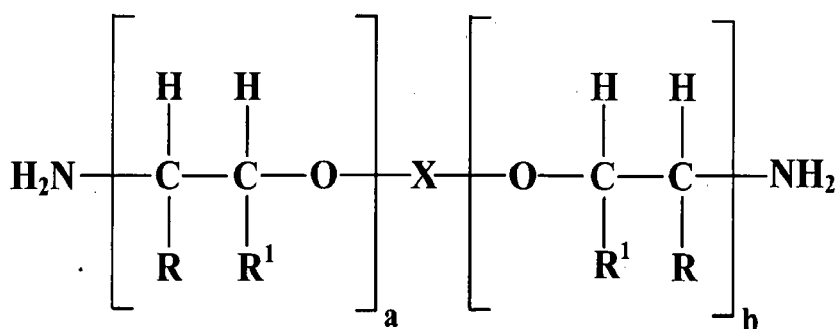
(B) un componente de poliamina que consiste en un compuesto de poliamina cicloalifático que tiene la fórmula (1)



(1)

en la que R y R¹ son, en cada caso, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado; X es un radical cicloalifático C₆-C₂₀; a es un número entero desde 1-5; y b es un número entero desde 1-5.

2. Agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 1, en el que el producto de reacción se forma en presencia de un tensioactivo.
3. Agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 1, en el que la dispersión de resina epoxídica acuosa tiene un peso equivalente de epóxido de 450 g/eq -2000 g/eq.
4. Agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 3, en el que la dispersión de resina epoxídica acuosa tiene un peso equivalente de epóxido de 475 g/eq-600 g/eq.
5. Agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 1, en el que se añade agua durante y/o tras la formación del producto de reacción de manera que el agente de curado tiene un nivel de sólidos del 20% en peso o más.
6. Agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 5, en el que se añade agua durante y/o tras la formación del producto de reacción de manera que el agente de curado tiene un nivel de sólidos del 50% en peso o más.
7. Agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 2, en el que el tensioactivo comprende un producto de condensación de (i) un poliol alifático que tiene un peso molecular promedio de 200-20.000 g/mol y (ii) un diepóxido que tiene un peso equivalente de 90-3000 g/mol y en el que la razón equivalente de los grupos OH con respecto a los grupos epoxi es de 1:0,85 a 1:3 y el peso equivalente epoxídico del producto de condensación es de entre 500-400.000 g/eq.
8. Agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 1, en el que la razón equivalente de componente de poliamina (B) con respecto a la dispersión de resina epoxídica acuosa (A) usada en la formación del producto de reacción oscila entre 2:1 y 12:1.
9. Agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 8, en el que la razón equivalente de componente de poliamina (B) con respecto a la dispersión de resina epoxídica acuosa (A) usada en la formación del producto de reacción oscila entre 4:1 y 8:1.
10. Procedimiento para la preparación de un agente de curado de amina a base de agua que comprende poner en contacto un exceso de un componente de poliamina (B) que consiste en un compuesto de poliamina cicloalifático que tiene la fórmula (1)



(1)

en la que R y R¹ son, en cada caso, independientemente entre ellos, hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado; X es un radical cicloalifático C₆-C₂₀; a es un número entero desde 1- 5; y b es un número entero desde 1-5 con un componente de dispersión de resina epoxídica acuosa (A) de manera que el producto de reacción contiene hidrógenos activos de amina que pueden reaccionar con una resina curable.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la reacción se realiza a una temperatura controlada de entre 20°C-100°C.

12. Sistema de recubrimiento de dos partes que consiste en:

(1) el agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 1; y

(2) una composición de resina epoxídica curable

y opcionalmente en el que la parte (1) y/o la parte (2) contienen además al menos un estabilizador, un agente de extensión, carga, agente de refuerzo, pigmento, colorante, plastificante, agente de adhesividad, caucho, acelerador, diluyente, agente retardante de llama, agente de control de flujo o cualquier mezcla de los mismos.

13. Sistema de recubrimiento de dos partes según la reivindicación 12, en el que las cantidades del agente de curado de amina a base de agua y composición de resina epoxídica curable presentes son tales que la razón de equivalentes epoxídicos en la composición de resina epoxídica curable con respecto a equivalentes de amina en el agente de curado de amina a base de agua es desde 0,5:1 a 2:1.

14. Método de formación de un recubrimiento en un sustrato que comprende poner en contacto el agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 1 con una composición de resina epoxídica curable y aplicar los materiales combinados sobre un sustrato.

15. Método de formación de un recubrimiento curado en un sustrato que comprende poner en contacto el agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 1 con una composición de resina epoxídica curable, aplicar los materiales combinados sobre un sustrato para formar un recubrimiento, y someter el recubrimiento a condiciones de curado.

16. Recubrimiento curado producido según el método según la reivindicación 15.

17. Sustrato recubierto con un sistema de recubrimiento de dos partes que consiste en

(1) el agente de curado de amina a base de agua según la reivindicación 1; y

(2) una composición de resina epoxídica curable

y en el que la parte (1) y/o la parte (2) contienen opcionalmente al menos un estabilizador, agente de extensión, carga, agente de refuerzo, pigmento, colorante, plastificante, agente de adhesividad, caucho, acelerador, diluyente, agente retardante de llama, agente de control de flujo o cualquier mezcla de los mismos.