

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 254**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2012 PCT/EP2012/058172**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2012 WO2012150312**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2012 E 12717782 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2705069**

54 Título: **Amina primaria multifuncional, procedimiento para su preparación, y su uso**

30 Prioridad:

05.05.2011 EP 11165022

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

06.06.2017

73 Titular/es:

**ALLNEX AUSTRIA GMBH (100.0%)
Bundesstrasse 175
8402 Werndorf, AT**

72 Inventor/es:

**LUNZER, FLORIAN, DR.;
SCHIPFER, RUDOLF;
MONSCHEIN, GÜNTHER;
MEISNER, URSULA y
KERNBICHLER, ALBINE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 615 254 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).

DESCRIPCIÓN

Amina primaria multifuncional, procedimiento para su preparación, y su uso

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a una amina primaria multifuncional, a un procedimiento para su preparación, y a un método para su uso.

Antecedentes de la invención

10 Los aglomerantes acuosos de revestimiento basados en resinas epoxi se han usado en la industria de revestimientos durante muchos años. Las composiciones de revestimiento epoxi de dos componentes, tanto de base de disolvente como de base acuosa, se usan particularmente para la protección de la corrosión en condiciones severas de substratos metálicos, con preferencia sobre metales base que no tienen otra protección contra la corrosión tal como revestimiento de zinc. Tales sistemas se secan rápidamente proporcionando un revestimiento protector resistente con una excelente dureza. Las composiciones de revestimiento basadas en resinas epoxi se usan principalmente para hierro fundido en fábrica, acero fundido y piezas de fundición de aluminio. El uso de sistemas de resina epoxi de base acuosa reduce la exposición y los problemas de inflamabilidad asociados a los revestimientos basados en disolvente, así como la liberación de disolventes en la aplicación. Las composiciones de revestimiento basadas en resinas epoxi se usan principalmente en automoción y aplicaciones industriales, tales como tuberías y accesorios, debido a su resistencia al calor, resistencia química y también, resistencia mecánica. Otros usos de las composiciones de revestimiento basadas en resina epoxi son, por ejemplo, en el revestimiento de latas para alimentos ácidos. Las composiciones de revestimiento basadas en resinas epoxi también se usan ampliamente como imprimaciones para mejorar la adhesión de pinturas especialmente sobre superficies metálicas en aplicaciones automotrices y marítimas en las que la resistencia a la corrosión es importante. Se pueden usar también para aplicaciones de pavimentos de alto rendimiento y decorativos, tales como pavimentos industriales y pavimentos arquitectónicos tales como terrazo.

25 Las composiciones de revestimiento epoxi basadas en agua usualmente comprenden una resina epoxi hidrófilamente modificada, y un agente de curado compatible que él mismo también está modificado hidrófilamente. Esta modificación hidrófila de resinas epoxi se efectúa usualmente por introducción de restos hidrófilos no iónicos. La razón es que los grupos hidrofílicos iónicos comúnmente usados, tales como grupos amina o grupos ácido que forman iones en medio acuoso, son reactivos ellos mismos con grupos epóxido. La introducción de los bloques de poli(oxietileno) comúnmente usados como resto hidrofílico es un paso difícil ya que se tienen que usar catalizadores ácidos fuertes, principalmente ácidos de Lewis tales como trifluoruro de boro, o sus complejos con éteres o aminas, y el procedimiento es difícil de controlar. Tal química se ha descrito en el documento EP 0 272 595 B1, y también, en el documento EP 0 346 742 B1, para resinas epoxi, e i.a. en el documento EP 0 000 605 B1, para agentes de curado basados en aductos de compuestos epóxido-funcionales y aminas.

35 Los agentes de curado basados en amina para resinas epoxi tienen usualmente grupos amina primaria, secundaria o también terciaria que reaccionan con un grupo epóxido con la formación de una estructura de beta-hidroxiamina o una estructura de betaína. La actividad de curado disminuye de aminas primarias a secundarias a aminas terciarias. Aunque es posible usar aminas primarias multifuncionales que son las aminas más eficientes debido a su mayor velocidad de reacción, tales como isofoforondiamina o metaxililendiamina, como agentes de curado para compuestos epoxifuncionales, su alta presión de vapor y olor desfavorable junto con los potenciales riesgos para la salud han prohibido su uso en aplicaciones donde no hay suficiente ventilación disponible. Además, la falta de compatibilidad de aminas monoméricas con resinas epoxi ha limitado su utilidad. Las aminas secundarias que provienen de la reacción de aminas primarias con compuestos epóxido-funcionales tienen buena compatibilidad con resinas epoxi, aunque tienen una menor velocidad de curado en comparación con la de las aminas primarias.

45 Por lo tanto, ha sido el objetivo de esta invención proporcionar una amina primaria multifuncional que se pueda usar como agente de curado en un sistema de resina epoxi curable que comprende un compuesto epoxifuncional y un agente de curado basado en amina para él, que tiene tanto una buena compatibilidad como una velocidad de curado rápida en combinación con dicha resina epoxi, y adicionalmente, prescinde de la necesidad de modificar hidrófilamente tanto el agente de curado como la resina epoxi.

50 Este problema se ha resuelto proporcionando aminas multifuncionales hidrófilamente modificadas que tienen por lo menos dos grupos amina primaria, aminas que se pueden usar como agentes de curado para resinas epoxi. Estas aminas se pueden combinar con resinas epoxi que no necesitan tener una modificación hidrófila propia o por lo menos ninguna modificación que sea suficiente para dispersar estas resinas epoxi mismas sin el uso de emulsionantes adicionales en una fase acuosa, y mantener la resina epoxi establemente dispersa en dispersiones acuosas.

55 Por un compuesto "hidrófilamente modificado" en el contexto de esta invención, se entiende un compuesto químico (que incluye sustancias oligómeras o poliméricas que tienen una masa molar promedio de por lo menos 350 g/mol) que comprende en sus moléculas, restos de segmentos de oligo- o poli-oxietileno, opcionalmente mezclados con segmentos de polioxipropileno, en una cantidad suficiente para mantener dicho compuesto

establemente disperso en dispersión acuosa durante por lo menos una semana a temperatura ambiente (23°C), es decir, sin separación de fases o formación de precipitado visible a simple vista.

Dos sustancias X e Y se consideran compatibles para el propósito de esta invención si no forman fases separadas después de mezclar y a continuación dejarlas reposar durante no menos de una hora, con una relación de masas $m(X):m(Y)$ de 1:99 a 50:50, en la que $m(i)$ es la masa de la sustancia i , representando i X o Y. Un resto Z se considera que es compatible con otra sustancia si un compuesto químico que consiste esencialmente en el resto Z en consideración es compatible con dicha otra sustancia. Un compuesto químico W se considera que consiste esencialmente en un resto Z si el resto Z en consideración proporciona una fracción de masa de por lo menos el 50%, preferentemente de por lo menos el 70%, y más preferentemente de por lo menos el 80%, de dicho compuesto químico W.

Sumario de la invención

La invención proporciona una amina AC multifuncional hidrófilamente modificada que se puede usar como agente de curado para resinas epoxi, amina AC multifuncional que tiene más de un grupo amina primaria por molécula y por lo menos un grupo por molécula derivado de la reacción de un grupo epóxido con un grupo reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos amina secundaria $>NH$, grupos hidroxilo $-OH$, grupos mercaptano $-SH$, grupos amida $-CO-NHR$, en la que R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de uno a doce átomos de carbono, grupos hidroxiéster, y grupos ácido, particularmente grupos carboxilo $-COOH$, grupos ácido sulfónico $-SO_3H$, y grupos ácido fosfónico $-PO_3H_2$, y preferentemente, también restos que son compatibles con una resina epoxi. Estos grupos derivados de la reacción de un grupo epóxido con un grupo reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos amina secundaria $>NH$, grupos, grupos hidroxilo $-OH$, grupos mercaptano $-SH$, grupos amida $-CO-NHR$, en la que R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de uno a doce átomos de carbono, grupos hidroxiéster, y grupos ácido, particularmente grupos carboxilo $-COOH$, grupos ácido sulfónico $-SO_3H$, y grupos ácido fosfónico $-PO_3H_2$ son los siguientes:

una hidroxiamina terciaria, un hidroxiéter, un hidroximercaptano, una hidroxiamida, y un hidroxiéster, en los que el grupo hidroxilo está en posición α o β respecto al grupo amina, mercaptano, amida o éster.

La amina AC multifuncional tiene más de uno, preferentemente por lo menos dos, grupos amina primaria por molécula. La expresión "amina multifuncional" comprende también mezclas de aminas, en las que hay un promedio de más de uno, preferentemente por lo menos dos grupos amina primaria por molécula. En una realización adicional preferida, la amina AC multifuncional tiene por lo menos tres grupos amina primaria, y particularmente preferido, por lo menos cuatro grupos amina primaria.

Un objetivo adicional de la invención es un procedimiento multietapa para preparar una amina AC multifuncional hidrófilamente modificada que tiene más de un grupo amina primaria por molécula, por formación, en la primera etapa, de un compuesto AB aminofuncional que tiene grupos amina primaria bloqueados por reacción de una amina A que tiene por lo menos un grupo amina primaria por molécula, y un grupo reactivo adicional, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en grupos amina secundaria $>NH$, grupos hidroxilo $-OH$, grupos mercaptano $-SH$, grupos amida $-CO-NHR$, en la que R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de uno a doce átomos de carbono, grupos hidroxiéster, y grupos ácido, particularmente grupos carboxilo $-COOH$, grupos ácido sulfónico $-SO_3H$, y grupos ácido fosfónico $-PO_3H_2$, con un agente B de bloqueo para los grupos amina primaria, preferentemente un aldehído o una cetona, para formar un compuesto que no tiene grupos amina primaria residuales, preferentemente, una base de Schiff que puede ser una aldimina o cetimina, y reaccionando, en la segunda etapa, el compuesto AB aminofuncional que tiene grupos amina primaria bloqueados y grupos reactivos adicionales como se detalló anteriormente, con un compuesto C multifuncional que tiene grupos funcionales que reaccionan con los grupos reactivos adicionales de la amina A, que también es hidrófila, y preferentemente, es también compatible con una resina epoxi, para formar un compuesto ABC aminofuncional que tiene grupos amina primaria bloqueados.

Un objetivo adicional más de la invención es un aglomerante de revestimiento acuoso que comprende una resina E funcional de epóxido, y un agente de curado para ella que tiene más de un grupo amina primaria por molécula, y que es compatible con una resina epoxi.

Un objetivo más de la invención es un método de uso de la amina AC primaria multifuncional como agente de curado para resinas E de epóxido, que comprende dispersar la amina AC primaria multifuncional en agua, opcionalmente por lo menos neutralizar parcialmente la dispersión de la amina AC primaria multifuncional por adición de ácido, añadir una resina E de epóxido a la dispersión acuosa de la amina AC primaria multifuncional, homogeneizar la mezcla ACE formada de este modo, y aplicar la mezcla ACE a la superficie de un sustrato.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

En una realización preferida, el compuesto ABC aminofuncional que tiene grupos amina primaria bloqueados se puede desbloquear para formar una amina AC multifuncional hidrófilamente modificada calentando, o por adición de un compuesto D desbloqueante que libera el grupo amina primaria bloqueado. Una elección particularmente preferida para este compuesto D desbloqueante es agua que hidroliza una cetimina o aldimina por separación de la

cetona o aldehído, y la reformación de los grupos amina primaria en la amina AC multifuncional hidrófilamente modificada.

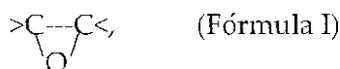
5 La amina AC multifuncional hidrófilamente modificada comprende una parte estructural derivada de una amina, y una parte estructural que proporciona solubilidad o dispersabilidad en agua, y preferentemente, una parte estructural adicional que proporciona compatibilidad con una resina epoxi.

10 En una realización preferida, la modificación hidrófila se proporciona por incorporación en la amina AC de restos derivados de polietilenglicoles, de polipropilenglicoles, o de copolímeros de oxietileno-oxipropileno. Estos se pueden unir a la parte de la amina uniendo grupos que se pueden derivar de diepóxidos tales como el éter diglicidílico de alcoholes alifáticos dihidroxilados o polihidroxilados, el éter diglicidílico de bisfenol A, el éter diglicidílico de bisfenol F, o el éter diglicidílico de bisfenol S, los ésteres diglicidílicos de ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos, de aziridinas di- o poli-funcionales, de anhídridos de ácido tales como anhídridos de ácido maleico o tetrahidroftálico o ftálico, de dicloruros de ácido tales como dicloruro de ftereftalilo o isoftalilo, o de diisocianatos tales como diisocianato de tolueno o bis(4-isocianatofenil)-metano también conocido como MDI.

15 En una realización preferida de la presente invención, la amina AC multifuncional comprende un resto que es compatible con una resina epoxi en virtud de la similitud estructural con dicha resina epoxi. Tales restos tienen la misma o similar estructura que la cadena principal de una resina epoxi, y preferentemente comprenden grupos retirando átomos de hidrógeno de grupos hidroxilo de los siguientes compuestos: bisfenol A, bisfenol F, novolacas derivadas de fenol o cresol o mezclas de estos.

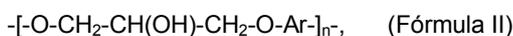
20 Un modo preferido de unir la parte de amina a la parte hidrófila de la amina AC es por lo tanto usar un grupo de unión funcional epoxi tal como el éter diglicidílico de bisfenol A, o una resina epoxi oligómera que tiene de dos a diez unidades que se repiten de Fórmula II a continuación. Este modo de unión combina la unión química de la parte de amina y la parte hidrófila, y proporciona la deseada compatibilidad con una resina epoxi al mismo tiempo.

Una resina epoxifuncional, en el contexto de la presente invención, se define como una sustancia resinosa, que tiene una masa molar de por lo menos 350 g/mol, y por lo menos un grupo epóxido,

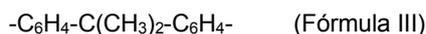


por molécula.

30 Las resinas E epoxi preferidas para el propósito de la presente invención son resinas epoxi basadas en compuestos fenólicos multivalentes que están eterificados con alcohol glicidílico, también denominado glicidol, que es 2,3-epoxi-1-propanol. También es posible usar ésteres de ácidos dibásicos o ácidos multibásicos con glicidol. Los compuestos fenólicos multivalentes apropiados son preferentemente fenoles dihidroxilados tales como resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, también denominado bisfenol A, bis-(4-hidroxifenil)metano, también denominado bisfenol F, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-dihidroxiidifenilsulfona, y también, compuestos fenólicos polihidroxilados basados en novolacas. Particularmente preferidas son las resinas epoxi basadas en bisfenol A, o en bisfenol F, y también, en mezclas de estos. Tales resinas epoxi se preparan del modo usual haciendo reaccionar epiclorohidrina con un compuesto fenólico multivalente que tiene por lo menos dos grupos hidroxilo fenólico por molécula, con formación de la estructura



en la que Ar representa un radical divalente aromático o mezcla de aromático-alifático, que a modo de ejemplo es



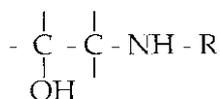
en el caso de bisfenol A,

o por la denominada reacción de avance en la que, por ejemplo, el diéter de bisfenol A y glicidol se hacen reaccionar con bisfenol A adicional (u otros compuestos fenólicos multivalentes). Las resinas epoxi de baja masa molecular como las detalladas aquí son un componente C preferido para la presente invención.

45 Existe similitud estructural en un alto grado si la amina AC comprende un elemento estructural que es igual al de la Fórmula II, o uno es un homólogo del otro, tal como en el caso de un elemento estructural derivado de bisfenol A, y un elemento estructural derivado de bisfenol F. Otro ejemplo de similitud estructural es una amina AC que tiene una estructura $[H_2N-(CH_2)_4]_2N-CO-Ph-SO_2-Ph-CO-(O-CH_2-CH_2)_mO-CO-Ph-SO_2-CO-N[(CH_2)_4-NH_2]_2$ que es una amina primaria tetrafuncional derivada de bis-(4-aminobutil)amina, polietilenglicol que tiene un grado de polimerización m, y ácido sulfonildibenzoico como agente de copulación, y una resina epoxi que tiene restos derivados del bisfenol S también denominado sulfonildifenol, o 4,4'-dihidroxiidifenilsulfona.

- La amina AC multifuncional es hidrófila, lo que significa que es soluble en agua o dispersable en agua. Por "soluble en agua" se entiende una sustancia química que forma una disolución monofásica homogénea en agua en un intervalo de fracción de masa de soluto de 1% a 99%. Por "dispersable en agua" se entiende una sustancia química que forma una dispersión estable en agua en un intervalo de fracciones de masa de la sustancia dispersada de 1% hasta la fracción de masa en la inversión, y una dispersión estable de agua en dicha sustancia química hasta una fracción de masa de por lo menos el 60%. La inversión ocurre, como es bien conocido por un experto en la técnica, a una fracción de volumen de aproximadamente 50%. Por debajo de la inversión, la dispersión consiste en agua como fase continua, y la sustancia química como fase dispersa, y por encima de la inversión, el agua es la fase dispersa, y la sustancia química es la fase continua.
- En la preparación de la dispersión del agente AC de curado, también es posible, en una realización adicional, añadir compuestos epoxifuncionales monofuncionales o multifuncionales que tengan una funcionalidad de uno (monofuncional) o de tres y superior, para consumir una parte de los grupos amina. Los compuestos monoepoxifuncionales útiles son cresil-glicidil-éter, terbutilfenil-glicidil-éter o el éter glicidílico de 2-metil-2-hexanol, ésteres de glicidol con ácidos alifáticos monocarboxílicos, particularmente ácido 2-etilhexanoico o ácidos saturados altamente ramificados tales como ácido pivalico, ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido 2,2-dimetilhexanoico, ácido 2,2-dimetilheptanoico y ácido 2,2-dimetiloctanoico, que están disponibles comercialmente como ácidos @Versatic, o silanos glicidifuncionales tales como 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano. Los compuestos epoxifuncionales multifuncionales tienen una funcionalidad de tres o superior son los derivados de novolacas que están comercialmente disponibles como resinas epoxi novolaca @D.E.N. de The Dow Chemical Company.
- Se consigue una buena compatibilidad de las aminas AC con resinas epoxi si hay por lo menos una, preferentemente entre dos y cinco, unidades consecutivas de fórmula II en la amina AC.

Como siempre, la reacción de una amina primaria R-NH₂ con un compuesto epoxifuncional siempre conduce a un producto de reacción en el que el grupo amina primaria se consume, con formación de una estructura.



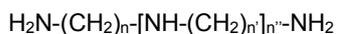
- Esta reacción consumiría todos los grupos amina primaria, y no conduciría a la deseada funcionalidad. Por este motivo, los grupos amina primaria se deben proteger de la reacción con los grupos epóxido cuando se hace reaccionar la amina A con un compuesto epoxifuncional. Esto se puede efectuar por medio de un agente B de bloqueo que se puede retirar, o separar, después de la formación del producto de reacción entre la amina A y el compuesto C multifuncional.
- Las aminas AC de la presente invención que tienen más de un grupo amina primaria por molécula por lo tanto se pueden preparar en una reacción multietapa en la que una amina A multifuncional que tiene más de dos grupos amina primaria, y por lo menos un grupo reactivo adicional como se detalla anteriormente, preferentemente un grupo amina secundaria, se hace reaccionar primero con un agente B de bloqueo que reacciona selectivamente con grupos amina primaria, y no reacciona con los grupos reactivos adicionales, particularmente no con los grupos amina secundaria. Los productos AB de reacción por lo tanto tienen solo los grupos reactivos adicionales, preferentemente grupos amina secundaria, que quedan como grupos amina reactivos. En una segunda etapa, las aminas AB secundarias se hacen reaccionar con los compuestos C multifuncionales, por lo menos difuncionales que reaccionan con las aminas AB bloqueadas con formación de aductos ABC que pueden ser de la estructura C(AB)_n, en la que n es por lo menos dos. En una realización adicional, es posible usar una cantidad subestequiométrica de AB en la reacción con C. La funcionalidad residual en C a continuación se puede hacer reaccionar con aminas A' secundarias que no tienen grupos amina primaria bloqueados, tales como dialquilaminas o aminas cíclicas tales como piperidina o morfolina, o aminas secundarias que tienen funcionalidad adicional, tales como hidroxiaminas secundarias, preferentemente N-alquilalcanolaminas tales como N-metiletanolamina y 4-hidroxipiperidina, o dihidroxiaminas, preferentemente dialquilolaminas tales como dietanolamina o dipropanolamina, para formar compuestos según C(AB)_n-x A'_x, siendo n la funcionalidad de C que es por lo menos dos, y siendo x el número de aminas A' en una molécula de C(AB)_n-x A'_x. En mezclas de AB y A' que se hacen reaccionar con C, x puede, por supuesto, asumir también valores no enteros.

- Preferentemente, las aminas A tienen grupos amina primaria que están conectados con un grupo metileno, según la fórmula -CH₂-NH₂. En una realización preferida, las aminas A pueden tener dos grupos amina primaria y un grupo amina secundaria como grupo reactivo adicional. Se prefiere usar aminas monosecundarias diprimarias de la fórmula



siendo n y n' y n "números enteros independientemente de 2 a 12, preferentemente de 3 a 8. Uno o más de los átomos de carbono en la cadena de alqueno pueden estar substituidos con grupos alquilo que tienen de uno a

cuatro átomos de carbono o grupos alcoxi que tienen de uno a cuatro átomos de carbono. También es posible usar aminas de la fórmula



5 Se prefieren dietilentriamina (1,5-diamino-3-azapentano), trientetramina (1,8-diamino-3,6-diazaoctano), tetraetilenpentamina (1,11-diamino-3,6,9-triazaundecano), dipropilentriamina (1,7-diamino-4-azaheptano), tripropilentetramina (1,11-diamino-4,8-diazaundecano), dibutilentriamina (1,9-diamino-5-azanonano), tributilentetramina (1,14-diamino-5,10-diazatetradecano), dihexilentriamina (1,13-diamino-7-azatridecano) y trihexilentetramina (1,20-diamino-7,14-diazaeicosano) y mezclas de éstos.

10 También es posible usar aminas que tienen cadenas de poli(oxietileno) o poli(oxipropileno), tales como los condensados de urea comerciales de oligo-oxipropilendiaminas $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]_p-\text{NH}-\text{CONH}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_p-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$, en la que p puede variar de 1 a 6. Tales aminas tienen la ventaja de que ya proporcionan suficiente hidrofiliidad, no se requiere que el compuesto multifuncional C añada hidrofiliidad adicional a la amina AC, y sólo necesita ser reactivo con los grupos NH amídicos en el resto derivado de urea.

15 Las aminas A particularmente preferidas son dietilentriamina, N,N-bis(3-aminopropil)amina, N,N-bis(4-aminobutil)amina, N,N-bis(5-aminopentil)amina, N,N-bis(6-aminohexil)amina, N,N-bis(8-aminooctil)amina y N,N-bis(12-aminododecil)amina, y oligómeros superiores de éstos que pueden ser trialquilendiaminas, tetraalquilpentaminas, etc. También se pueden usar con preferencia mezclas de estos.

Se prefiere adicionalmente que la amina A tenga dos grupos amina primaria y por lo menos un grupo amina secundario, y que el compuesto multifuncional C sea difuncional.

20 En otra realización preferida, la amina A tiene un grupo amina primaria y un grupo amina secundaria, y el compuesto multifuncional C es por lo menos trifuncional.

25 Una realización preferida adicional es cuando se usa una amina A' junto con la amina A, en la que la cantidad de sustancia de la amina A' es menor o igual a la cantidad de sustancia de la amina A, y en la que la amina A' tiene por lo menos un grupo amina secundaria y no tiene grupos amina primaria. La amina A' también se hace reaccionar, junto con la amina A, con el compuesto multifuncional C y conduce a un producto de reacción A'C que puede servir como compatibilizador adicional.

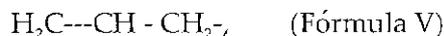
30 Los agentes B de bloqueo son preferentemente aldehídos alifáticos y cetonas que tienen de dos a doce átomos de carbono, preferentemente cetonas seleccionadas del grupo que consiste en acetona, metilacetona, dietilcetona, diisopropilcetona y metilisobutilcetona. Una ventaja del bloqueo con cetonas o aldehídos es la escisión de las bases de Schiff formadas por la acción del agua, que es una etapa necesaria cuando se disuelve o dispersa la amina bloqueada ABC en agua. Por lo tanto, se usa agua en este caso como agente D de desbloqueo. Las cetonas preferidas se pueden retirar fácilmente por destilación o dispersión acuosa de la amina AC. En la reacción para preparar la amina bloqueada AB, la cantidad de agente B de bloqueo se debe seleccionar de modo que se alcance una conversión completa de los grupos amina primaria. La conversión completa, en el contexto de esta invención, significa que se han hecho reaccionar por lo menos 95%, preferentemente por lo menos 98%, y más preferentemente, por lo menos 99% de todos los grupos amina primaria en la amina A con el agente B bloqueante.

40 El compuesto C multifuncional tiene por lo menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halogenuro de carbonilo -CO-X, en la que X puede ser F, Cl, Br o I, anhídrido de ácido carboxílico -CO-O-CO-, isocianato -N=C=O, epóxido y aziridina. Los compuestos C multifuncionales útiles son resinas epoxi de baja masa molar, particularmente diepóxidos, como se detalla anteriormente, particularmente tales diepóxidos que se derivan de bisfenol A, bisfenol F y de mezclas de éstos, tales como bisfenol A-diglicidil-éter, bisfenol F-diglicidil-éter, por reacción con epiclorhidrina. Éstos se pueden modificar hidrófilamente mediante la incorporación de oligo- o poli-etilenglicol en la resina epoxi, preferentemente en catálisis con ácidos de Lewis tales como trifluoruro de boro, o unidos químicamente por reacción con, por ejemplo, halogenuros de ácido difuncionales o anhídridos de ácido difuncionales, o con diisocianatos. Una forma preferida de unir químicamente los restos amina es usando éteres diglicidílicos de oxietilenglicoles o glicoles oligoméricos o poliméricos derivados de mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno o éteres glicidílicos de poliéteres polifuncionales en las que se hacen reaccionar alcoholes polihidroxilados tales como glicerol o pentaeritritol con óxido de etileno, óxido de propileno, o mezclas de ambos. Un compuesto multifuncional útil adicional es un copolímero acrílico en el que el (met)acrilato de glicidilo es uno de los comonomeros, en el que la funcionalidad media y también el grado medio de polimerización se pueden controlar fácilmente para producir la funcionalidad deseada.

55 Con preferencia particular, el compuesto C multifuncional se selecciona del grupo que consiste en halogenuros de por lo menos ácidos dibásicos aromáticos o alifáticos o cicloalifáticos, ésteres glicidílicos de por lo menos ácidos dibásicos aromáticos o alifáticos o cicloalifáticos, éteres glicidílicos de por lo menos fenoles dihidroxilados, éteres glicidílicos de por lo menos alcoholes alifáticos o cicloalifáticos dihidroxilados, y aminas N,O-hidroxiaromáticas. Si el compuesto C multifuncional es una resina epoxi epoxifuncional, es con preferencia el éter glicidílico de una resina epoxi que tiene por lo menos una unidad que se repite, según la fórmula



en la que n es un número entero de por lo menos 0, y Gly- representa glicidilo,



5 Para la preparación de sistemas de resina epoxi de dos componentes, se usa la amina AC hidrófilamente modificada en forma de una disolución o dispersión acuosa y la resina epoxi E se dispersa a continuación en la disolución o dispersión acuosa de la amina AC. Dependiendo del grado de modificación hidrófila de la amina AC, puede ser necesario añadir emulsionantes no iónicos externos, pero se prefiere ajustar la amina de una manera que sea capaz de emulsionar la resina epoxi añadida, sin necesidad de añadir emulsionantes extra.

10 Es posible, según la aplicación deseada, modificar la resina epoxi añadiendo diluyentes reactivos que son compuestos monoepoxifuncionales tales como cresil-glicidil-éter, tercbutilfenil-glicidil-éter o el éter glicidílico de 2-metil-2-hexanol, ésteres de glicidol con ácidos alifáticos monocarboxílicos, particularmente ácido 2-etilhexanoico, o ácidos saturados altamente ramificados, tales como ácido pivalico, ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido 2,2-dimetilhexanoico, 2,2-dimetilheptanoico y ácido 2,2-dimetiloctanoico, que están disponibles comercialmente como ácidos ®Versatic o silanos glicidilfuncionales tales como 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano. También es posible introducir un grado limitado de ramificación añadiendo fracciones de masa de hasta 10%, en base a la suma de las masas de todos los componentes epoxifuncionales según E, de epóxidos multifuncionales tales como los derivados de novolacas que están disponibles comercialmente como resinas epoxi novolaca ®D.E.N de The Dow Chemical Company.

20 Los sistemas epoxi de dos componentes según esta invención se pueden usar para el revestimiento de metales, particularmente metales básicos para los que proporcionan excelente protección contra la corrosión, alta elasticidad y buena dureza. Se cree que esta combinación de dureza y elasticidad se debe a la densidad de reticulación que está definida por la distancia media entre la pluralidad de grupos amina primaria en la amina AC.

25 La dispersión acuosa del sistema epoxi de dos componentes que se prepara lista para su uso dispersando la resina epoxi E en la disolución o dispersión acuosa del componente amina AC, y opcionalmente añadiendo aditivos tales como pigmentos inorgánicos u orgánicos, pigmentos funcionales tales como los basados en zinc y en fosfato, cargas tales como talco, agentes humectantes, antiespumantes, agentes anti-sedimentación, modificadores de viscosidad, agentes de coalescencia y absorbentes de UV.

30 Los sistemas de dos componentes preparados según la invención son particularmente útiles para el revestimiento anticorrosión de metales, y también para el revestimiento de sustratos minerales tales como pavimentos de hormigón o de piedra.

Los siguientes ejemplos se pretende que ilustren la invención sin limitarla.

La fracción de masa de sólidos w_s se determinó secando una muestra B con una masa de 1 g a 125°C durante una hora e indicando la relación m_R/m_B de la masa m_R del residuo R después del secado y la masa m_B de la muestra B tomada.

35 La resistencia de una disolución se indica como la fracción de masa w_B de soluto B en la disolución, calculada como la relación m_B/m_S de la masa m_B de soluto B y la masa m_S de la disolución S.

40 El contenido específico de los grupos epóxido se determinó de la manera usual mediante titulación con bromuro de tetraetilamonio y ácido perclórico en ácido acético glacial, como se describe por R. R. Jay, Anal. Chem. 36, (1964), páginas 667 y 668, y se indica como la relación $n(\text{EP})/m_B$ de la cantidad de substancia $n(\text{EP})$ de los grupos epóxido presentes en una muestra B y la masa m_B de dicha muestra B; su unidad habitual es "mol/kg".

El número de ácido se define, según la DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402), como la relación m_{KOH}/m_B de la masa m_{KOH} de hidróxido de potasio necesaria para neutralizar la muestra B examinada, y la masa m_B de esta muestra B, o la masa m_B de los sólidos en la muestra en el caso de una disolución o dispersión; su unidad habitual es "mg/g".

Ejemplo 1. Preparación de una cetimina K1

45 Se cargaron 103 g (1 mol) de dietilentriamina (DETA) y 300 g (3 mol) de metilisobutilcetona (MIBK) en un matraz de cuatro cuellos equipado con un agitador mecánico, una trampa de Dean Stark y una entrada de gas y se calentaron a reflujo durante ocho horas en un flujo de nitrógeno. Cuando no se recogió más agua, se retiró el exceso de MIBK para producir la DETA-MIBK-cetimina pura.

Ejemplo 2. Preparación de un aducto de epoxiamina A1

Se cargaron 2.546 g de éter diglicídico de bisfenol A (BADGE), 450 g de polietilenglicol con una masa molar media de 1.500 g/mol y 941 g de metoxipropanol en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico y se calentó a 100°C con agitación. Cuando se alcanzó esta temperatura, se introdujeron en el matraz 3 g de trifluoruro de boro-amina (BF₃ NH₃) y se calentó la mezcla a 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas hasta que se alcanzó un contenido específico de grupos epóxido de 3,24 mol/kg. La mezcla de reacción se enfrió después a 100°C y se cargaron 776 g de bisfenol A y 3 g de trifenilfosfina en el matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó entonces de nuevo bajo agitación a 130°C, y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas hasta que el contenido específico de grupos epóxido en la mezcla de reacción había llegado a 1,27 mol/kg. A continuación, se añadieron 380 g de metoxipropanol y la mezcla de reacción se enfrió a 80°C. A esta temperatura, se añadieron 1.335 g de la cetimina K1 del Ejemplo 1 y se agitó la mezcla durante veinte minutos. La mezcla se calentó a continuación a 90°C, se añadieron 84 g de dietanolamina con agitación y la mezcla se mantuvo durante veinte minutos a 90°C. A continuación se añadieron 10,2 g de dimetilaminopropilamina y la mezcla de reacción se calentó a 100°C y se agitó durante dos horas. Se añadieron 95 g de BADGE para eliminar las aminas libres sin reaccionar, y la mezcla se agitó a 100°C durante una hora más. Después de enfriar a temperatura ambiente (23°C), se determinó que la fracción de masa de sólidos era del 80% y la viscosidad dinámica medida a 23°C y una velocidad de cizalladura de 25 s⁻¹ era de 5.000 mPa.s.

Ejemplo 3. Dispersión de aducto de epoxiamina A1 en agua para preparar dispersión de agente de curado de amina D1

6.624 g del aducto de epoxiamina A1 del Ejemplo 2 se calentaron a 95°C y se neutralizaron con 429 g de una disolución al 50% de ácido láctico en agua seguido de la adición de 6.700 g de agua. Los disolventes metoxipropanol y MIBK se separaron por destilación a presión reducida de 100 hPa a 60°C. Cuando la destilación del disolvente había cesado, se añadieron a la dispersión 821 g de cresil-glicidil-éter y la mezcla se agitó durante dos horas. La fracción de masa de sólidos de la dispersión se ajustó mediante la adición de 1.500 g de agua al 35%. La viscosidad de la dispersión era de 20 mPa.s a 23°C y una velocidad de cizalladura de 100 s⁻¹, el contenido específico de átomos de hidrógeno de amina era de 0,88 mol/kg, su tamaño medio de partícula Z era de 150 nm y su valor de ácido era de 24 mg/g.

Ejemplo 4. Preparación de la dispersión del agente de curado de amina D2 a D5

Se preparó una cetimina K2 a partir de 1 mol de bis-(6-aminohexil)-amina y 3 mol de metil-isobutil-cetona como en el Ejemplo 1.

Se preparó una cetimina K3 adicional a partir de 1 mol de bis-(3-aminopropil)-amina y 3 mol de metil-isobutil-cetona como en el Ejemplo 1.

Según el método descrito en los ejemplos 2 y 3, se prepararon varias dispersiones adicionales de agente de curado D2 a D5 a partir de los aductos de epoxiamina A2 a A5 descritos a continuación, usando los siguientes ingredientes:

Para los aductos de epoxiamina A2, A3 y A4, se usó el procedimiento del ejemplo 2, con los siguientes reactantes:

2.546 g de BADGE; 450 g de polietilenglicol que tiene una masa molar media de 1.500 g/mol; 628 g de bisfenol A; 1.895 g de la cetimina K2; 84 g de dietanolamina; y 97,7 g de N,N-dietilaminopropilamina. Para el aducto de epoxiamina A5, se usó el procedimiento del ejemplo 2, con los siguientes reactantes: 2.546 g de BADGE; 450 g de polietilenglicol que tiene una masa molar media de 1.500 g/mol; 628 g de bisfenol A; 1.475 g de la cetimina K3; 84 g de dietanolamina; y 97,7 g de N,N-dietilaminopropilamina. Los aductos se obtuvieron con una fracción de masa de sólidos del 90%, después de la adición de 633,41 g de metoxipropanol.

Estos aductos A2, A3, A4 y A5 se neutralizaron parcialmente añadiendo 462,16 g de una disolución acuosa de ácido láctico que tiene una concentración del 50% (A2, A4, A5) o 513,52 g (A3) y 492,6 g de cresil-glicidil-éter (A3), se añadieron 1.250 g de neodecanoato de glicidilo (A4), 480 g de neodecanoato de glicidilo (A5) o nada (A2).

Tabla 1. Propiedades de las dispersiones

Dispersión de agente de curado	D2	D3	D4	D5
Fracción de masa de sólidos w _s /%	51,6	52,3	60,5	40
Diámetro de partícula medio Z s/nm	173	260	178	167
Contenido específico de hidrógeno de amina n _{NH} /mol.kg ⁻¹	1,946	1,55	1,4	1,41

Ejemplo 5. Preparación de pasta de pigmento

- 5 Los componentes A de la tabla 2 se mezclaron en un orden dado en un recipiente equipado con un agitador mecánico. Después de homogeneizar la mezcla durante 10 minutos, se molió en un molino de bolas con bolas de óxido de circonio que tienen un diámetro de 1 mm durante treinta minutos a 3.000/min. Finalmente, se añadió componente B, y la mezcla se homogeneizó con un agitador mecánico. La pasta de pigmento obtenida tenía una fracción de masa de sólidos de 75%.

Tabla 2. Ingredientes de la pasta de pigmento

Grupo	Ingrediente	Designación	masa en g
A	Agente humectante y dispersante no iónico	®Additol VXW 6545 (Cytac Austria GmbH)	17,42
	Agua desionizada		40,72
	Talco micronizado	®Micro-talc ATI (Norwegian Talc Minerals A. S.)	26,94
	Caolín	®ASP-600 (Engelhard Corporation)	26,94
	Feldespatos	®Minex 10 (Quarzwerke GmbH)	26,94
	Dióxido de titanio (rutilo)	®Kronos 2190 (Kronos International Inc.)	26,94
	Negro de carbono	®Printex U (Evonik Degussa GmbH)	0,40
	(Zn,Al,Mo)PO ₄ .H ₂ O, orgánico modificado	®Heucophos ZAM + (Heubach GmbH)	28,74
	desespumante	®Additol VXW 6211 (Cytac Austria GmbH)	1,58
B	Inhibidor de corrosión basado en silano	®Halox 550 (C. H. Erbslöh SE)	3,40
	Total		200,00

Ejemplo 6. Preparación de pintura

- 10 Las dispersiones D1 a D5 como se describe en los Ejemplos 3 y 4 anteriores se usaron como agentes de curado para pinturas de epoxiamina de dos componentes. Estas dispersiones se mezclaron con la pasta de pigmento del Ejemplo 5 para dar el Componente 1 del sistema de dos componentes. Justo antes de la aplicación de las pinturas al sustrato, se mezcló el Componente 2 - una resina epoxi hidrófilamente modificada - con el Componente 1 con un agitador mecánico. La relación n_{NH}/n_{EP} de la cantidad de sustancia n_{NH} de grupos N-H activos a la cantidad de sustancia n_{EP} de grupos epóxido se estableció en 0,7 mol/1 mol; la masa de pasta de pigmento se eligió de tal manera que se alcanzó una relación de la masa de pigmento a la masa de aglomerante de 1,5/1 en las pinturas.
- 15

Ejemplo 6.1. Pintura P1

- 20 Se mezclaron 100 g de dispersión D1 con 70 g de la pasta de pigmento del ejemplo 5 y 35 g de agua desionizada. Después de agitar la mezcla durante treinta minutos con un agitador mecánico, se añadieron 25 g de una resina epoxi emulsionada E1 preparada como una mezcla de 618 g de éter diglicídico de bisfenol A "BADGE" y 262 g de éter diglicídico de bisfenol F con 119 g de un emulsionante preparado haciendo reaccionar 385 g de polietilenglicol de masa molar media de 1 kg/mol con 612 g de BADGE y 2 g de complejo de trifluoruro de boro-bencilamina; véase el documento EP 0 000 605 B1, se añadieron a la mezcla agitada. Se añadieron 2 g de n-butoxipropanol para mejorar la formación de película. La pintura resultante tenía una fracción de masa de sólidos de 48,5%, y una viscosidad de 300 mPa.s, medida a 23°C y una velocidad de cizalladura de 25 s⁻¹.
- 25

Ejemplo 6.2. Pinturas P2 y P3

Según el procedimiento descrito anteriormente, se prepararon pinturas de dos componentes a partir de las dispersiones de agente de curado D2 y D3, junto con la resina epoxi emulsionada E1 como se ha descrito anteriormente.

- 30 Ejemplo 7. Ensayo de pintura

Se aplicaron películas de pintura de las pinturas pigmentadas P1, P2 y P3 de los ejemplos 6.1 y 6.2 con un grosor de capa húmeda de 200 µm. Las películas se curaron a temperatura ambiente (23°C) durante seis horas en cada

ES 2 615 254 T3

caso. La superficie después del secado era lisa en todos los casos indicando buena compatibilidad de la resina epoxi y el agente de curado.

Se realizaron los siguientes ensayos sobre sustratos revestidos: tiempo de secado, dureza pendular según König, DIN EN ISO 1522, brillo, y resistencia química medida como frotos dobles con MEK según la ASTM D4752

- 5 La tabla 3 siguiente enumera los resultados medidos en películas de pintura pigmentadas (200 µm).

Tabla 3. Resultados del ensayo de pintura

Propiedad		Pintura P1	Pintura P2	Pintura P3
Secado	sin polvo	85min	45 min	50 min
Tiempo	Sin adhesividad	5 h	4h	6h
Dureza König	24 h	13 s	73 s	25 s
	48 h	18 s	98 s	47 s
	7 d	48 s	134 s	104 s
	14 d	65 s	141 s	107 s
	21 d	84 s	158 s	123 s
	28 d	97 s	159 s	144 s
Brillo (60°)		79%	95%	98%
Frotos dobles con MEK*		60	>200	>200

*Los frotos dobles con MEK se midieron después de 28 h de secado

Ejemplo 8. Ensayo Comparativo

- 10 Con el fin de evaluar el potencial de los nuevos productos en pinturas anticorrosión, se compararon con agentes de curado epoxi del estado de la técnica, CA2 y CA1, cada uno en combinación con una dispersión epoxi de base acuosa de una resina epoxi sólida E2 que tiene una fracción de masa de sólidos en la dispersión del 53%, y un contenido específico de grupos epoxi de 1,92 mol/kg ("peso equivalente de epoxi" de 520 g/mol), este último basado en la masa de resina sólida.

- 15 El agente de curado CA1, preparado según el ejemplo 3B del documento EP 0 000 605 B1, es un agente de curado para composiciones de secado rápido que proporciona tiempos de secado cortos pero sin rendimiento anticorrosión optimizado.

El agente de curado CA2 se preparó según el ejemplo "Aminhärter 1" del documento EP 1 266 920 B1; este agente de curado proporciona un rendimiento anticorrosión muy bueno con dispersiones de resina epoxi, pero tiene la desventaja de tiempos de secado prolongados.

- 20 Para el ensayo de los tiempos de secado, vida útil y dureza, se prepararon mezclas de revestimiento transparente a partir de las dispersiones de agente de curado CA1, CA2, D1 y D2, combinadas cada una con dispersión de resina epoxi E2, con una relación $n(\text{EP})/n(\text{NH})$ de la cantidad de sustancia $n(\text{EP})$ de los grupos epoxi en la dispersión E2 a la cantidad de sustancia $n(\text{NH})$ de los átomos de hidrógeno de amina presentes en las dispersiones de agente de curado de 0,6 mol/1 mol.

- 25 Las pinturas P4 y P5 se prepararon mezclando las dispersiones de agente de curado D1 y D2, respectivamente, con la pasta de pigmento del Ejemplo 5, que se mezcló inmediatamente antes de la aplicación sobre el sustrato de la dispersión de resina epoxi E2. Las pinturas pigmentadas comparativas C1 y C2 que usan la pasta de pigmento del Ejemplo 5 eran combinaciones de la misma dispersión E2 de resina epoxi con agentes de curado comparativos CA1 y CA2 como se describe anteriormente. La relación $n_{\text{NH}}/n_{\text{EP}}$ de la cantidad de sustancia n_{NH} de átomos de hidrógeno de amina a la cantidad de sustancia n_{EP} de grupos epóxido se estableció en 0,6 mol:1 mol, y la masa de pasta de pigmento se eligió de tal manera que se consiguió una relación de la masa de pigmento a la masa de aglomerante de 1,5/1 en las pinturas.

- 30 La Tabla 4 muestra los resultados del ensayo obtenidos en esta comparación. El tiempo de secado, la vida útil y la dureza se midieron en pinturas de revestimiento transparente. Para determinar la vida útil, se aplicaron pinturas de revestimiento transparente a tarjetas de papel Leneta en intervalos de treinta minutos después de mezclar la pintura de dos componentes, hasta un total de trescientos noventa minutos y se definió como vida útil el intervalo de tiempo

- 35

más prolongado en el que no se había desarrollado turbidez.

Tabla 4. Resultados del ensayo de pintura

Revestimientos transparentes de dos componentes	CA2+E2	CA1+E2	D1+E2	D2+E2
Tiempo de secado sin polvo	2,5 h	45 min	30 min	20 min
Tiempo de secado sin adhesividad	>6 h	4 h	4 h	2 h
Vida útil	3 h	1,5 h	3 h	2 h
Dureza pendular*	33 s	128 s	46 s	84 s
Dureza pendular**	75 s	183 s	89 s	122 s
Pinturas pigmentadas	C2	C1	P4	P5
Ensayo de niebla salina+	B 1s2, D 3..4	B 2s2, D total	B ninguna, D 10	B ninguna, D 1
Ensayo de humedad ++	B 1s2	B 3s3	B ninguna	B ninguna

* después de 24 h

** después de una semana

5 + según la DIN EN ISO 9227, después de dos semanas; B = ampollas, D = deslaminación (en mm)

++ según la EN ISO 4628-2:2003, después de dos semanas; B = ampollas.

Se realizaron ensayos de niebla salina y de humedad sobre pinturas pigmentadas (pintura C2, pintura C1).

10 Se puede observar que las capas transparentes D1 + E2 y D2 + E2 y las pinturas pigmentadas P4 y P5 preparadas a partir de las dispersiones de agente de curado D1 y D2 según la presente invención muestran un secado rápido, aunque una vida útil prolongada y muestran una mejora tanto en resistencia a la humedad como a resistencia a la corrosión frente a los sistemas conocidos, como se ejemplifica con revestimientos transparentes y pinturas pigmentadas que usan los agentes de curado comparativos.

15 Igualmente es posible combinar las dispersiones de agente de curado según la presente invención con resinas epoxi líquidas no modificadas, en las que tales combinaciones muestran tiempos de secado a la misma escala que las combinaciones de dichas resinas epoxi líquidas con agentes de curado según el estado de la técnica, tales como los agentes de curado CA1 y CA2 mencionados anteriormente. En contraste con estos agentes de curado del estado de la técnica, las mezclas con las dispersiones de agente de curado de la presente invención proporcionan pinturas que imparten buenas propiedades anticorrosión a los sustratos revestidos con ellas y se mejora la compatibilidad con resinas epoxi líquidas no modificadas las cuales muestran mejor aspecto superficial de los sustratos revestidos.
20 Esto se muestra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 9. Pinturas de dos componentes con resinas epoxi líquidas

25 Según la tabla 5 a continuación, se prepararon mezclas de la dispersión de agente de curado D3 según la invención, y de agentes de curado CA1 y CA2, con una resina epoxi líquida L1 basada en una mezcla de bisfenol A y bisfenol F, que comprende adicionalmente un emulsionante basado en un producto de reacción de polietilenglicol y éter diglicidílico de bisfenol A y una resina epoxi líquida L2 que comprende una mezcla de una fracción de masa de 70% de éter diglicidílico de bisfenol A y 30% de terc-butilfenil-glicidil-éter como diluyente reactivo, respectivamente, y la pasta de pigmento del ejemplo 5, y estas mezclas se combinaron con la resina epoxi, según se enumera, para proporcionar composiciones de revestimiento de dos componentes que tienen una relación n_{NH}/n_{EP} de la cantidad de
30 substancia n_{NH} de átomos de hidrógeno de amina N-H a la cantidad de substancia n_{EP} de grupos epóxido de 0,7 mol/1 mol; la masa de la pasta de pigmento del ejemplo 5 se eligió de tal manera que se alcanzó una relación de la masa de pigmento a la masa de aglomerante de 1,5/1 en las pinturas.

35 La pintura P31 es la combinación de la dispersión de agente de curado D3 con resina epoxi L1, y la pintura P32 es la combinación de D3 con resina epoxi L2. De forma similar, C11 es la combinación del agente de curado comparativo CA1 con la resina epoxi L1, C12 es la combinación del agente de curado comparativo CA1 con la resina epoxi L2, C21 es la combinación del agente de curado comparativo CA2 con la resina epoxi L1 y C22 es la combinación del agente de curado comparativo CA2 con resina epoxi L2. En cada caso, se añadió la cantidad apropiada de la resina en pasta del Ejemplo 5 a la dispersión del agente de curado antes de mezclar la resina epoxi. El tiempo de secado, la dureza pendular y la vida útil se han determinado en las pinturas no pigmentadas.

ES 2 615 254 T3

Tabla 5 Composiciones de revestimiento de dos componentes basadas en resinas epoxi líquidas

Pinturas de dos componentes	D3+L1	D3+L2	CA1+L1	CA1+L2	CA2+L1	CA2+L2
Tiempo de secado sin polvo	55 min	290 min	30 min	210 min	§	§
Tiempo de secado sin adhesividad	5 h	7 h	130 min	480 min		
Vida útil	> 6 h	> 6 h	6 h	se separa		
Dureza pendular*	113 s	80 s	87 s	***		
Dureza pendular**	180 s	143 s	190 s	***		
Pinturas pigmentadas	P31	P32	C11	C12		
Ensayo de niebla salina+	B ninguna; D 15..20	B ninguna; D4..10	B 5s5; D total	B 5s4; D total		
Ensayo de humedad++	2B 3s3	2B 2s2	1B 5s5	1B 4s5		

* dureza pendular medida después de 24 h

** dureza pendular medida después de siete días

*** superficie demasiado inhomogénea para la evaluación

5 + según la DIN EN ISO 9227, después de dos semanas; B = ampollas, D = deslaminación (en mm)

++ según la EN ISO 4628-2:2003, después de dos semanas; B = ampollas

§ la composición de dos componentes exhibe separación de fases entre treinta y sesenta minutos después de la mezcla

10 Se puede ver que los agentes de curado que comprenden la amina polifuncional según la invención proporcionan una buena emulsión que permite usar resina epoxi no hidrófilamente modificada y conduce a una resistencia a la corrosión mejorada en comparación con el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Una amina AC multifuncional hidrófilamente modificada que comprende en sus moléculas restos de segmentos de oligo- o poli-oxietileno en una cantidad suficiente para mantener dicho compuesto establemente disperso en dispersión acuosa durante por lo menos una semana a temperatura ambiente (23°C), es decir, sin separación de fases o formación de precipitado visible a simple vista, que tiene más de un grupo amina primaria por molécula y por lo menos un grupo por molécula derivado de la reacción de un grupo epóxido con un grupo reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos amina secundaria >NH, grupos mercaptano -SH, grupos amida -CO-NHR, en la que R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de uno a doce átomos de carbono, grupos hidroxiéster y grupos ácido, particularmente grupos carboxilo -COOH, grupos ácido sulfónico -SO₃H y grupos ácido fosfónico -PO₃H₂, y preferentemente también restos que son compatibles con una resina epoxi.
2. La amina AC multifuncional hidrófilamente modificada de la reivindicación 1 que tiene por lo menos dos grupos amina primaria por molécula.
3. La amina AC multifuncional hidrófilamente modificada de la reivindicación 1 o 2, en la que la modificación hidrófila se proporciona por restos derivados de oxietileno o de restos de oxietileno-oxipropileno o sus mezclas.
4. La amina AC multifuncional hidrófilamente modificada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene por lo menos un grupo por molécula derivado de la reacción de un grupo epóxido con un grupo reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos amina secundaria.
5. Procedimiento para preparar una amina AC multifuncional hidrófilamente modificada que comprende en sus moléculas, restos de segmentos de oligo- o poli-oxietileno en una cantidad suficiente para mantener dicho compuesto establemente disperso en dispersión acuosa durante por lo menos una semana a temperatura ambiente (23°C), es decir, sin separación de fases o formación de precipitado visible a simple vista, que tiene más de un grupo amina primaria por molécula y por lo menos un grupo por molécula derivado de la reacción de un grupo epóxido con un grupo reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos amina secundaria >NH, grupos hidroxilo -OH, grupos mercaptano -SH, grupos amida -CO-NHR, en la que R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de uno a doce átomos de carbono, grupos hidroxiéster y grupos ácido, en particular grupos carboxilo -COOH, grupos ácido sulfónico -SO₃H y grupos ácido fosfónico -PO₃H₂, y preferentemente también restos que son compatibles con una resina epoxi, por
- formación, en la primera etapa, de un compuesto AB aminofuncional que tiene grupos amina primaria bloqueados por reacción de una amina A que tiene por lo menos un grupo amina primaria por molécula, y un grupo reactivo adicional, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en grupos amina secundaria >NH, grupos hidroxilo -OH, grupos mercaptano -SH, grupos amida -CO-NHR, en la que R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de uno a doce átomos de carbono, grupos hidroxiéster y grupos ácido, particularmente grupos carboxilo -COOH, grupos ácido sulfónico -SO₃H y grupos ácido fosfónico -PO₃H₂, con un agente B bloqueante para los grupos amina primaria, preferentemente un aldehído o una cetona, para formar un compuesto que no tiene grupos amina primaria residuales, preferentemente una base de Schiff que puede ser una aldimina o cetimina, y
 - reacción, en la segunda etapa, del compuesto AB aminofuncional que tiene grupos amina primaria bloqueados y otros grupos reactivos como se detalla anteriormente, con un compuesto C multifuncional que tiene grupos funcionales que reaccionan con los grupos reactivos adicionales de la amina A, que es también hidrófila y preferentemente también es compatible con una resina epoxi para formar un compuesto ABC aminofuncional que tiene grupos amina primaria bloqueados y
 - retirada del agente B bloqueante del compuesto ABC por calentamiento o por adición de un compuesto D desbloqueante que libera el grupo amina primaria bloqueado para formar la amina AC.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el compuesto C tiene por lo menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halogenuro de carbonilo, anhídrido de ácido carboxílico, isocianato, epóxido y aziridina.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en el que la amina A tiene dos grupos amina primaria y por lo menos un grupo amina secundaria, y en el que el compuesto C multifuncional es difuncional.
8. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la amina A se selecciona del grupo que consiste en dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilentiamina, tripropilentetramina, dibutilentiamina, tributilentetramina, dihexilentriamina y trihexilentetramina y mezclas de cualquiera de estos.
9. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que se usa una amina A' junto con la amina A, en el que la cantidad de substancia de la amina A' es menor o igual a la cantidad de substancia de la amina A, y en el que la amina A' tiene por lo menos un grupo amina secundaria y no tiene grupos amina primaria.
10. El procedimiento de una o más de las reivindicaciones 5 a 9, en el que el compuesto C multifuncional se selecciona del grupo que consiste en halogenuros de por lo menos ácidos dibásicos aromáticos o alifáticos o

cicloalifáticos, de ésteres glicidílicos de por lo menos ácidos dibásicos aromáticos o alifáticos o cicloalifáticos, de éteres glicidílicos de por lo menos fenoles dihidroxilados, de éteres glicidílicos de por lo menos alcoholes alifáticos o cicloalifáticos dihidroxilados, y de aminas N,O-glicidilhidroxiaromáticas.

- 5 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el compuesto C multifuncional es el éter glicidílico de una resina epoxi que tiene por lo menos una unidad que se repite.
12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en el que la amina A tiene un grupo amina primaria y un grupo amina secundaria, y en el que el compuesto C multifuncional es por lo menos trifuncional.
13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, en el que se añade un compuesto monoepoxifuncional a la amina AC formada en la última etapa de la reivindicación 5.
- 10 14. Un método de uso de la amina AC primaria multifuncional según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o preparada según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 13 como agente de curado para resinas E de epóxido, que comprende dispersar la amina AC primaria multifuncional en agua, opcionalmente neutralizar por lo menos parcialmente la dispersión de la amina AC primaria multifuncional por adición de ácido, añadir una resina E de epóxido a la dispersión acuosa de la amina AC primaria multifuncional, homogeneizar la mezcla ACE formada de este modo, y aplicar la mezcla ACE a la superficie de un sustrato.
- 15 15. El método de uso de la reivindicación 14, en el que la resina E de epóxido es una mezcla de compuestos diepoxifuncionales y por lo menos uno de compuestos monoepoxifuncionales y compuestos epoxifuncionales que tienen una funcionalidad de por lo menos tres.
- 20 16. El método de uso de la reivindicación 14 o 15, en el que por lo menos uno de pigmentos, cargas, antiespumantes, agentes humectantes, agentes anti-sedimentación, modificadores de viscosidad y agentes de coalescencia se añaden a la dispersión acuosa de la amina AC primaria multifuncional.