

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 259**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/02** (2006.01)

**C08G 59/18** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

**C09D 163/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2013 PCT/EP2013/073096**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14072308**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2013 E 13788958 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2917290**

54 Título: **Dispersiones acuosas de una amina primaria multifuncional, proceso para su preparación, y uso de las mismas**

30 Prioridad:

**06.11.2012 EP 12191430**

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

**21.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUNZER, FLORIAN;  
HOBISCH, GERALD y  
ZIRNGAST, MICHAELA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 732 259 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

Dispersiones acuosas de una amina primaria multifuncional, proceso para su preparación, y uso de las mismas

### Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a dispersiones acuosas de una amina primaria multifuncional, a un proceso para su preparación, y a un método de uso de la misma.

### Antecedentes de la invención

10 Los aglutinantes acuosos de recubrimiento basados en resinas epoxi se han utilizado en la industria de los recubrimientos durante muchos años. Las composiciones de recubrimiento epóxidico de dos componentes, tanto a base de disolvente como a base de agua, se utilizan particularmente para la protección contra la corrosión de trabajo pesado de los sustratos metálicos, con preferencia sobre los metales base que no tienen otra protección contra la corrosión como el recubrimiento de zinc. Dichos sistemas se secan rápidamente, lo que proporciona un recubrimiento protector resistente con una excelente dureza. Las composiciones de recubrimiento basadas en resinas epoxi se utilizan principalmente para piezas de fundición de fábrica, acero fundido y piezas de aluminio fundido. El uso de sistemas de resina epoxi a base de agua reduce los problemas de exposición e inflamabilidad asociados con los recubrimientos a base de disolventes, así como la liberación de disolventes en la aplicación. Las composiciones de recubrimiento basadas en resinas epoxi se utilizan principalmente en aplicaciones automotrices e industriales, tal como tuberías y accesorios, debido a su resistencia al calor, resistencia química y también resistencia mecánica. Otros usos de las composiciones de recubrimiento basadas en resinas epoxi son, por ejemplo, el recubrimiento de latas para productos ácidos. Las composiciones de recubrimiento basadas en resinas epoxi se utilizan también ampliamente como imprimaciones para mejorar la adhesión de pinturas, especialmente en superficies metálicas en aplicaciones automotrices y marinas donde la resistencia a la corrosión es importante. También se pueden utilizar para aplicaciones de pisos decorativos y de alto rendimiento, tal como pisos industriales y pisos arquitectónicos como el terrazo.

25 Las composiciones de recubrimiento epóxidico basadas en agua comprenden normalmente una resina epoxi modificada de manera hidrófila y un agente de curado compatible que a su vez también se modifica hidrófilamente. La modificación hidrófila de las resinas epoxídicas se efectúa usualmente mediante la introducción de restos hidrófilos no iónicos. La razón es que los grupos de hidrofiliación iónicos comúnmente utilizados, tales como grupos amino o grupos ácidos que forman iones en un ambiente acuoso, son reactivos con los grupos epóxido. La introducción de los bloques de poli(oxietileno) comúnmente utilizados como resto hidrofiliante es una etapa difícil, ya que se deben utilizar catalizadores de ácidos fuertes, principalmente ácidos de Lewis tales como el trifluoruro de boro, o complejos de los mismos con éteres o aminas, y el proceso es difícil de controlar. Dicha química se ha descrito en el documento de Patente EP 0 272 595 B1, y también, en el documento de Patente EP 0 346 742 B1, para resinas epoxi. Se ha descrito la modificación hidrofílica de los agentes de curado basados en aductos de compuestos con función epóxido y aminas, por ejemplo, en el documento de Patente EP 0 000 605 B1. Los agentes de curado basados en aminas para resinas epoxi generalmente tienen grupos amino primarios, secundarios o también terciarios que reaccionan con un grupo epóxido bajo la formación de una estructura de beta-hidroxilamina o una estructura de betaina. La actividad de curado disminuye de las aminas primarias a secundarias y terciarias. Si bien es posible utilizar aminas primarias multifuncionales que son las aminas más eficientes debido a su mayor velocidad de reacción, tal como la isoforona diamina o la metaxililendiamina como agentes de curado para compuestos con función epóxido, su alta presión de vapor y su olor desfavorable junto con los peligros potenciales para la salud han prohibido su uso en aplicaciones donde no hay suficiente ventilación disponible. Además, la falta de compatibilidad de las aminas monoméricas con las resinas epoxi ha limitado su utilidad. Las aminas secundarias que se derivan de la reacción de las aminas primarias con compuestos con función epóxido tienen una buena compatibilidad con las resinas epoxi, pero tiene una velocidad de curado más baja en comparación con las aminas primarias.

45 Las poliaminas que contienen grupos amino primarios bloqueados con cetimina que liberan grupos aminos primarios tras la hidrólisis se han descrito en el documento de Patente GB 2028830A, que describen el uso de esas aminas para la reacción de adición de Michael en condiciones de curado con compuestos que comprenden grupos alfa, beta etilénicamente insaturados en conjugación con grupos carbonilo. Las composiciones resinosas descritas en la presente memoria pueden utilizarse puras o en disolventes orgánicos o pueden dispersarse en agua convirtiendo los grupos amino en grupos catiónicos con ayuda de ácido acético.

55 Sin embargo, las dispersiones de resinas de poliamina descritas en el documento de Patente GB 2028830A tienen la desventaja de tener un contenido de sólidos muy bajo. Además, cuando se utiliza como endurecedor en asociación con resinas epoxi, las dispersiones de poliamina descritas en el documento de Patente GB 2028830A no permiten obtener recubrimientos que tengan una resistencia al agua satisfactoria. Por lo tanto, las poliaminas descritas en el documento de Patente GB 2028830A no son adecuadas para utilizarse como agente de curado para resinas epoxi en dispersiones acuosas.

Las aminas primarias multifuncionales hidrófilamente modificadas que se derivan de aductos de compuestos con función epóxido y aminas se han descrito en la solicitud de Patente pendiente de tramitación PCT/EP2012/058172. Por un compuesto "hidrófilamente modificado" en el contexto de esta solicitud de Patente PCT, se entiende un compuesto químico (incluyendo sustancias oligoméricas o poliméricas que tienen un índice de masa molar promedio de al menos 350 g/mol) que comprende en sus moléculas, restos de segmentos de oligo- o polioxitileno, opcionalmente en mezcla una con segmentos de polioxiopropileno, en una cantidad suficiente para mantener dicho compuesto dispersado de forma estable en una dispersión acuosa durante al menos una semana a temperatura ambiente (23 °C), es decir, sin separación de fases o formación de un precipitado visible a simple vista.

La síntesis de las aminas primarias multifuncionales modificadas hidrófilamente preferidas descritas en esta solicitud de Patente implica una reacción previa donde un intermedio con función epóxido hidrófilo se prepara haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un epóxido multifuncional tal como el diglicidiléter de bisfenol A, con un políeter alifático con función di-hidroxi compatible con agua tal como el polietilenglicol (alfa, omega-dihidroxi polietilenoxi etileno, CAS No. 25322-68-3), su análogo de propileno (alfa, omega-dihidroxi poli-1,2-propilenoxi 1,2-propileno, CAS NO. 25322-69-4), y mezclas o copolímeros de los mismos, bajo catálisis con ácidos fuertes tales como trifluoruro de boro o complejos de los mismos. Este intermedio se extiende después en cadena por reacción con un fenol multihídrico, preferiblemente también bisfenol A, y el producto de epóxido multifuncional resultante se hace reaccionar con un compuesto amino que tiene al menos dos primarios y al menos un grupo amino secundario donde todos los grupos amino primarios se bloquean mediante una reacción previa con una cetona para formar una cetimina, dejando solo los grupos amino secundarios como grupos amino reactivos.

Se ha encontrado en los experimentos en los que se basa la presente invención que, debido a la incorporación del segmento hidrófilo en la amina multifuncional, la variabilidad del sistema que comprende una resina epoxi y el agente de curado amínico hidrófilamente modificado que sirve tanto como agente de curado como emulsionante para la resina epoxi, se ha limitado indebidamente.

Además, las dispersiones acuosas de las aminas multifuncionales descritas en esta solicitud de Patente también adolecen del inconveniente de que solo se pueden obtener bajas concentraciones de sólidos. Además, debe mejorarse la resistencia al agua de los recubrimientos epoxi basados en dichos endurecedores.

Por lo tanto, el objetivo de esta invención es proporcionar una dispersión acuosa de al menos una amina primaria multifuncional como agente de curado adecuado para curar resinas epoxi que supere esos problemas.

Otro objetivo de esta invención es proporcionar una dispersión acuosa de al menos una amina primaria multifuncional para resinas epoxi, y un emulsionante que sea capaz de emulsionar el agente de curado y, opcionalmente, la resina epoxi, dispensando así la necesidad de hidrofiliación interna de uno o ambos de la resina epoxi. En dicho sistema, el emulsionante debe mostrar una buena compatibilidad y, por lo tanto, un poder emulsionante tanto para el compuesto con función epóxido que constituye la resina epoxi, como para el agente de curado basado en amina para el mismo.

El problema se ha resuelto proporcionando una dispersión acuosa que comprende al menos un emulsionante no iónico y al menos una amina multifuncional que tiene al menos dos grupos amino primarios, y restos derivados de resinas epoxi. Estas dispersiones de aminas multifuncionales pueden combinarse como agentes de curado con resinas epoxi y dispersarse en agua, opcionalmente en presencia de un emulsionante adicional.

### Compendio de la invención

La invención proporciona una dispersión acuosa de al menos una amina multifuncional AC que se puede utilizar como agente de curado para resinas epoxi, cuya amina funcional AC tiene más de un grupo amino primario por molécula, y al menos un emulsionante no iónico F. La amina multifuncional AC tiene además al menos un resto por molécula derivado de la reacción de un compuesto C que contiene al menos un grupo reactivo que es preferiblemente un grupo epóxido, con un compuesto que tiene al menos un grupo amino primario bloqueado y al menos un grupo que es reactivo hacia al menos un grupo reactivo del compuesto C, que es preferiblemente un grupo epóxido, y se selecciona del grupo que consiste en grupos amino secundarios > NH, de grupos hidroxilos -OH, de grupos mercaptanos -SH, de grupos amida -CO-NHR, donde R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de uno a doce átomos de carbono, de grupos hidroxíéster, y de grupos ácidos, particularmente de grupos carboxilo -COOH, grupos de ácido sulfónico -SO<sub>3</sub>H, y grupos de ácido fosfónico -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. La reacción de estos grupos con un grupo epóxido conduce a la formación de grupos tales como una hidroxilamina terciaria, un hidroxíeter, un hidroximercaptano, una hidroxiamida, y un hidroxíéster, donde el grupo hidroxilo está en la posición α o β respecto al grupo amino, mercaptano, amida o éster. El compuesto C comprende una fracción de masa de restos de oxipropileno de menos del 5%.

La amina multifuncional AC tiene un promedio de más de uno, preferiblemente al menos dos, grupos amino primarios por molécula. El término "amina multifuncional" comprende también mezclas de aminas, en donde hay un promedio de más de uno, preferiblemente al menos dos, grupos amino primarios por molécula. En una realización preferida adicional, la amina multifuncional AC tiene al menos tres grupos amino primarios, y particularmente preferida, al menos cuatro grupos amino primarios.

Un objetivo adicional de la invención es un proceso de múltiples etapas para preparar una dispersión acuosa que comprende al menos una amina multifuncional AC que tiene más de un grupo amino primario por molécula, por formación, en la primera etapa, de un compuesto AB que tiene al menos un grupo amino bloqueado a través de la reacción de una amina A que tiene al menos un grupo amino primario por molécula, y al menos un grupo reactivo adicional, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en grupos amino secundarios > NH, grupos hidroxilo -OH, grupos mercaptano -SH, grupos amida -CO-NHR, donde R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de uno a doce átomos de carbono, grupos hidroxiéster, y grupos ácidos, particularmente grupos carboxilo -COOH, grupos de ácido sulfónico -SO<sub>3</sub>H, y grupos de ácido fosfónico -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, con un agente de bloqueo B para grupos aminos primarios, preferiblemente un aldehído o una cetona, para formar un compuesto que no tiene grupos aminos primarios residuales, preferiblemente, una base Schiff que puede ser una aldimina o cetimina, y hacer reaccionar en una segunda etapa, el compuesto con la función amino AB que tiene al menos un grupo amino primario bloqueado y al menos un grupo reactivo adicional como se detalla a continuación, con un compuesto C que tiene al menos un grupo funcional que reacciona con el grupo reactivo adicional de la amina A, cuyo grupo funcional en C es preferiblemente un grupo epóxido, para formar por reacción del grupo reactivo adicional en A con el grupo funcional de C, un compuesto con función amino ABC que tiene grupos amino primarios bloqueados. El compuesto con función amino ABC se desbloquea, en una etapa adicional, para formar la amina multifuncional AC. Se utiliza un emulsionante no iónico F en el proceso para dispersar la amina multifuncional AC.

Un objetivo adicional más de la invención es un aglutinante de recubrimiento acuoso que comprende un emulsionante F, una resina con función epóxido E, y una amina primaria multifuncional AC como agente de curado para el mismo que tiene más de un grupo amino primario por molécula, y que es preferiblemente compatible con una resina epoxi.

Un objetivo adicional más de la invención es un método de uso de la dispersión acuosa de la amina primaria multifuncional AC como agente de curado para resinas epoxi E, añadiendo una resina epoxi E, y opcionalmente, un emulsionante adicional, a la dispersión acuosa de la amina primaria multifuncional AC que comprende el emulsionante no iónico F, homogeneizando la mezcla ACE así formada y aplicando la mezcla ACE a la superficie de un sustrato, seguido de secado.

#### **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

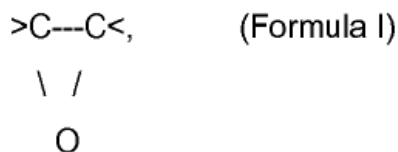
En una realización preferida, el compuesto ABC con función amino que tiene grupos amino primarios bloqueados se pueden desbloquear para formar una amina AC multifuncional mediante calentamiento, o por adición de un compuesto de desbloqueo D que libera el grupo amino primario bloqueado. Una opción particularmente preferida para este compuesto de desbloqueo D es el agua que hidroliza una cetimina o aldimina bajo la separación de la cetona o aldehído, y la reformación de los grupos amino primarios en la amina multifuncional AC.

La amina multifuncional AC comprende una parte estructural derivada de una amina, y preferiblemente, una parte estructural adicional que proporciona compatibilidad con una resina epoxi.

En una realización preferida de la presente invención, la amina multifuncional AC comprende un resto que es compatible con la resina epoxi para la que se utiliza como agente de curado en virtud de la similitud estructural con dicha resina epoxi. Dichos restos tienen la misma estructura o una estructura similar al esqueleto de una resina epoxi, y comprenden preferiblemente grupos por eliminación de los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo de los siguientes compuestos: bisfenol A, bisfenol F, novolac derivados de fenol o cresol o mezclas de éstos.

Una forma preferida de unir la parte de la amina a la amina AC es, por lo tanto, utilizar un compuesto C que tenga al menos uno, preferiblemente dos o más, de un grupo funcional que sea un grupo epóxido, tal como el diglicidil éter del bisfenol A, o una resina epoxi oligomérica que tiene de dos a diez unidades de repetición de fórmula II infra. Esta forma de unión combina el ataque químico de la parte de la amina y la parte que proporciona la compatibilidad deseada con una resina epoxi al mismo tiempo. Se ha encontrado en los experimentos subyacentes a la presente memoria que la ausencia de grupos hidrófilos, particularmente la ausencia de restos de oxietileno y de oxipropileno, es decir, grupos -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y grupos -O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- en los compuestos C, mejoran la resistencia al agua de los recubrimientos hechos con agentes de curado derivados de las aminas AC, aunque el desarrollo de la dureza es más rápido. Por lo tanto, la fracción de masa de restos de oxietileno y de oxipropileno en el compuesto C es inferior al 5%, preferiblemente inferior al 2%, y más preferiblemente, inferior al 1%, en cuyo caso no se ha detectado tal efecto adverso. Las aminas AC están lo más preferiblemente sustancialmente libres de restos de oxietileno y de oxipropileno.

Una resina con función epóxido, en el contexto de la presente invención, se define como una sustancia que tiene al menos un grupo epóxido

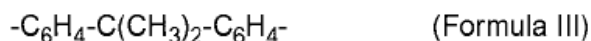


por molécula, y preferiblemente que tiene una masa molar de al menos 350 g/mol.

Las resinas epoxi preferidas para los fines de la presente invención son resinas epoxi basadas en compuestos fenólicos multivalentes que se eterifican con alcohol glicídico, también denominado como glicidol, que es el 2,3-epoxi-1-propanol. También es posible utilizar ésteres de ácidos dibásicos o ácidos multibásicos con glicidol (2,3-epoxipropanol). Compuestos fenólicos multivalentes útiles son preferiblemente fenoles dihidricos tales como resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano ("bisfenol A"), bis-(4-hidroxifenil) metano ("bisfenol F"), 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-dihidroxidifenil sulfona ("bisfenol S"), y también, compuestos fenólicos polihidricos basados en novolacs. Se prefieren particularmente las resinas epoxi basadas en bisfenol A, o en bisfenol F, y también, en mezclas de éstas. Dichas resinas epoxi se preparan de la manera habitual haciendo reaccionar la epiclorhidrina con un compuesto fenólico multivalente que tiene al menos dos grupos hidroxilo fenólicos por molécula, bajo la formación de una estructura



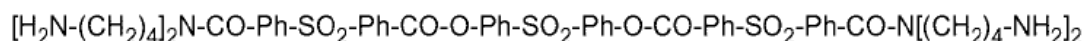
donde Ar representa un radical aromático divalente o mixto de aromático-alifático, que a modo de ejemplo es



en el caso del bisfenol A,

o por la llamada reacción de avance donde, por ejemplo, el di-éter del bisfenol A y el glicidol se hacen reaccionar con bisfenol A adicional (u otros compuestos fenólicos multivalentes). Las resinas epoxi de baja masa molar como se detalla aquí son un componente C preferido para la presente invención.

La similitud estructural, también denominada en la presente memoria como compatibilidad, con una resina epoxi E existe en un alto grado si la amina AC comprende un elemento estructural que es igual a de la Fórmula II, o uno es un homólogo del otro, tal como en el caso de un elemento estructural derivado del bisfenol A, y un elemento estructural derivado del bisfenol F. Otro ejemplo de similitud estructural es entre una amina AC que tiene una estructura



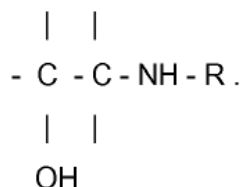
que es una amina primaria tetrafuncional derivada de bis-(4-aminobutil) amina, bisfenol S, y ácido sulfonildibenzoico como agente de acoplamiento, por un lado, y por el otro lado, una resina epoxi que tiene restos derivados del bisfenol S también nombrado como sulfonildifenol, o 4,4'-dihidroxidifenil sulfona.

En la preparación de la dispersión del agente de curado AC, también es posible, en una realización adicional, añadir compuestos con una función epóxido monofuncional o multifuncional que tengan una funcionalidad de uno (monofuncional) o dos o más, para consumir una parte de los grupos aminos. Compuestos con función mono-epoxi útiles son el cresil glicidil éter, ter-butilfenil glicidil éter, o el glicidil éter del 2-metil-2-hexanol, ésteres del glicidol con ácidos alifáticos monocarboxílicos, particularmente el ácido 2-etilhexanoico, o ácidos saturados altamente ramificados tales como ácido piválico, ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido 2,2-dimetilhexanoico, ácido 2,2-dimetilheptanoico, y ácido 2,2-dimetiloctanoico, que están comercialmente disponibles como ácidos ®Versatic, o silanos con función glicidilo tales como 3-glicidoxipropil trimetoxi silano. Los compuestos con función epóxido multifuncionales tienen una funcionalidad de dos o más son preferiblemente aquellos derivados de novolacs que están disponibles comercialmente como resinas novolac epoxi ®D.E.N de Dow Chemical Company, pero también se pueden utilizar diglicidiléteres del Bis-A y Bis-F.

Además de la modificación con compuestos con función epóxido, la formación de los aductos de Michael se puede considerar haciendo reaccionar grupos amino primarios de la amina multifuncional AC con compuestos etilénicamente insaturados como ésteres de ácido acrílico de alcoholes de C1 a C18 o acrilonitrilo para formar grupos aminos secundarios.

La buena compatibilidad de las aminas AC con las resinas epoxi se logra si hay al menos una, preferiblemente de dos a cinco unidades consecutivas de fórmula II en la amina AC.

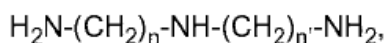
Como es habitual, la reacción de una amina primaria R-NH<sub>2</sub> con un compuesto con función epóxido conduce a un producto de reacción donde se consume el grupo amino primario, bajo la formación de una estructura



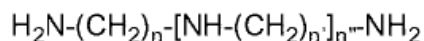
5 Esta reacción consumiría todos los grupos amino primarios y no conduciría a la funcionalidad deseada. Por esta razón, los grupos amino primarios deben protegerse de la reacción con los grupos epóxido cuando reacciona la amina A con un compuesto C con función epóxido. Esto se hace en la presente invención mediante un agente de bloqueo B que se puede eliminar o separar, después de la formación del producto de reacción entre la amina A y el compuesto C multifuncional.

10 Las aminas AC de la presente invención que tienen más de un grupo amino primario por molécula pueden, por lo tanto, prepararse en una reacción de múltiples etapas donde una amina A multifuncional que tiene al menos uno, preferiblemente dos o más de dos grupos amino primarios, y al menos un grupo reactivo adicional como se detalla a continuación, preferiblemente un grupo amino secundario, se hace reaccionar primero con un agente de bloqueo B que reacciona selectivamente con los grupos amino primarios, y no reacciona con los grupos reactivos adicionales, particularmente no reacciona con los grupos aminos secundarios. Los productos de reacción AB, por lo tanto, tiene solo el grupo reactivo adicional, preferiblemente un grupo amino secundario, que quedan como grupos amino reactivos. En una segunda etapa, las aminas secundarias AB se hacen reaccionar con los compuestos C, preferiblemente al menos difuncionales, que reaccionan con las aminas bloqueadas AB bajo la formación de aductos ABC que pueden ser de la estructura C(AB)<sub>n</sub>, donde n es al menos uno, preferiblemente al menos dos. En una realización adicional, es posible utilizar una cantidad subestequiométrica de AB en la reacción con C. La funcionalidad residual en C puede hacerse reaccionar después con aminas secundarias A' que no tienen los grupos amino primarios bloqueados, tal como dialquilaminas o aminas cíclicas tales como piperidina o morfolina, o aminas secundarias que tienen una funcionalidad adicional, tales como hidroxilaminas secundarias, preferiblemente N-alquilalcanolaminas tales como N-metiletanolamina y 4-hidroxipiperidina, o dihidroxilaminas, preferiblemente dialquilolaminas tales como dietanolamina o dipropanolamina, para formar compuestos según C(AB)<sub>n</sub>-xA'x, siendo n la funcionalidad de C que es al menos dos, y siendo x el número de aminas A' en una molécula de C(AB)<sub>n</sub>-xA'x. En las mezclas de AB y A' que reaccionan con C, x puede, por supuesto, asumir también valores no enteros.

30 Preferiblemente, las aminas A tienen al menos dos grupos amino primarios. En una realización preferida, las aminas A pueden tener dos grupos amino primarios, y un grupo amino secundario como grupo reactivo adicional. Se prefiere utilizar aminas monosecundarias diprimarias de la fórmula



35 siendo n y n' números enteros independientemente de 2 a 12, preferiblemente de 3 a 8. Uno o más de los átomos de carbono en la cadena de alquileo se puede sustituir 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 utilizar aminas de la fórmula



40 siendo n y n' y n'' números enteros independientemente de 2 a 12, preferiblemente de 3 a 8. Se prefiere dietilen triamina (1,5-diamino-3-azapentano), trietilen tetramina (1,8-diamino-3,6-diazaoctano), tetraetilen pentamina (1,11-diamino-3,6,9-triazaundecano), dipropilen triamina (1,7-diamino-4-azaheptano), tripropilen tetramina (1,14-diamino-4,8-diazaundecano), dibutilen triamina (1,9-diamino-5-azanonano), tributilen tetramina (1,14-diamino-5,10-diazatetradecano), dihexilen triamina (1,13-diamino-7-azatridecano), y trihexilen tetramina (1,20-diamino-7,14-diazaeicosano), y mezclas de éstos.

45 Aminas A particularmente preferidas son dietilen triamina, 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 trialquilen tetraminas, tetraalquilen pentaminas, etc. Se pueden utilizar también mezclas de éstas con preferencia.

Es preferible además que la amina A tenga al menos un grupo amino primario, particularmente preferido, al menos dos grupos aminos primarios, y al menos un grupo amino secundario, y que el compuesto C sea difuncional, más preferiblemente un compuesto epóxido.

5 En otra realización preferida, la amina A tiene al menos un grupo amino primario y un grupo amino secundario, y el compuesto C es al menos trifuncional, más preferiblemente un compuesto epóxido.

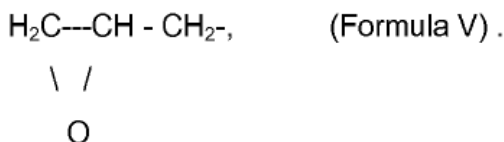
Los agentes de bloqueo B son preferiblemente aldehídos y cetonas alifáticas que tienen de dos a doce átomos de carbono, más preferiblemente cetonas seleccionadas del grupo que consiste en acetona, metil etil cetona, dietil cetona, diisopropil cetona, y metil isobutil cetona. Una ventaja del bloqueo con cetonas o aldehídos es el desanclaje de las bases de Schiff formadas mediante la acción del agua, que es una etapa necesaria cuando se disuelve o se dispersa la amina ABC bloqueada en agua. Por lo tanto, el agua se utiliza preferiblemente en este caso como el agente de desbloqueo D. Las cetonas preferidas pueden eliminarse fácilmente por destilación de la disolución o dispersión acuosa de la amina AC. En la reacción para preparar la amina AB bloqueada, la cantidad de agente de bloqueo B debe seleccionarse de manera que se alcance una conversión completa de los grupos aminos primarios. La conversión completa, en el contexto de esta invención, significa que al menos el 95%, preferiblemente al menos el 98%, y más preferiblemente, al menos el 99%, de todos los grupos amino primarios en la amina A se han hecho reaccionar con el agente de bloqueo B.

El compuesto C tiene al menos uno, preferiblemente al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en carbonilhalogenuro -CO-X, donde X puede ser F, Cl, Br o I, anhídrido de ácido carboxílico -CO-O-CO-, isocianato -N=C=O, epóxido, y aziridina. El compuesto C es preferiblemente un epóxido que contiene al menos uno, preferiblemente al menos dos grupos epóxido. Compuestos C útiles son resinas epoxi de baja masa molar, particularmente diepóxidos, como se detalla a continuación, particularmente dichos diepóxidos que se derivan del bisfenol A, bisfenol F, y mezclas de estos, tales como diglicidil éter del bisfenol A, diglicidil éter del bisfenol F, por reacción con epiclorhidrina. Una manera preferida adicional de unir químicamente los restos de amina es mediante el uso de diglicidil éteres de alcoholes dihidricos que tienen cuatro o más átomos de carbono en el componente alcohólico o diglicidil ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos, tales como 1,4-butanodiol diglicidil éter. Un compuesto multifuncional útil adicional es un copolímero acrílico en el que el (met)acrilato de glicidilo es uno de los comonomeros, donde la funcionalidad promedio y también el grado medio de polimerización pueden controlarse fácilmente para proporcionar la funcionalidad deseada.

30 Con particular preferencia, el compuesto C se selecciona del grupo que consiste en halogenuros de ácidos aromáticos o alifáticos o cicloalifáticos al menos dibásicos, de ésteres de glicidilo de ácidos aromáticos o alifáticos o cicloalifáticos al menos dibásicos, de éteres de glicidilo de fenoles al menos dihidricos, de éteres de glicidilo de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos al menos dihidricos, y de aminas N,O-glicidil hidroxiaromáticas. Si el compuesto C es una resina epoxi con función epóxido, es preferentemente el éter de glicidilo según la fórmula



35 donde n es un número entero de al menos 0, preferiblemente al menos 1 y más preferiblemente al menos 2, y Ar es un arileno y puede ser preferiblemente 1,3- o 1,4-fenileno, 2,2-di(fenil-4-il) propano, di(fenil-4-il) metano, di(fenil-4-il) sulfona, y Gly- significa glicidilo,



En la fórmula IV, n es preferiblemente no más de 10, más preferiblemente no más de 5.

40 En una realización preferida, la amina AC se puede preparar utilizando una mezcla de aminas, donde la amina bloqueada AB se hace reaccionar con el compuesto C en presencia de al menos uno de una amina adicional A1 que se selecciona del grupo que consiste en dialquilaminas que tienen de uno a doce átomos de carbono en el grupo alquilo, y de aminas alifáticas secundarias hidroxifuncionales, preferiblemente bis(hidroxiálquil)aminas que tiene de dos a seis átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, y de una amina A2 adicional que se selecciona del grupo que consiste en aminas alifáticas polifuncionales que tienen al menos un grupo amino terciario por molécula y al menos un grupo amino primario por molécula, preferiblemente N,N-dialquilamino alquilenaminas que tiene de uno a cuatro átomos de carbono en los grupos alquilo, y de dos a seis átomos de carbono en el grupo alquilenilo. Si solo uno de A1 y A2 está presente junto con AB, la fracción de masa de AB en la mezcla de AB, A1, y A2 es al menos el 60%, y la fracción de masa de A1 o A2 no es más del 40%. En una realización preferida, esta fracción de masa de AB es al menos el 70%, y las fracciones de masa de A1 o A2 no son más del 30%. Si tanto A1 como A2 están

presentes junto con AB, la fracción de masa de AB en la mezcla de AB, A1, y A2 es al menos del 50%, y la fracción de masa de A1 no es más del 30%, y la fracción de masa de A2 no es más del 20%. En una realización preferida, estas fracciones de masa son al menos el 60% para AB, y no más del 25% de A1 y no más del 15% de A2, respectivamente. Particularmente preferidas como amina A1 son dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dietanolamina, di-n-propanolamina, y diisopropanolamina, o sus mezclas, y particularmente preferidas como amina A2 son N,N-dimetilaminoetilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dimetilaminobutilamina, N,N-dietilaminoetilamina, N,N-dietilaminopropilamina, y N,N-dietilaminobutilamina, y sus mezclas.

Para la preparación de sistemas de resina epoxi de dos componentes, la amina AC se emulsiona en agua utilizando un emulsionante F para producir una dispersión acuosa, y la resina epoxi E se dispersa después en la dispersión acuosa de la amina AC. Dependiendo de la cantidad de emulsionante F utilizado al dispersar la amina AC en agua, puede ser necesario añadir un emulsionante adicional que sea igual o diferente al emulsionante F, antes o junto con la resina epoxi E.

Es posible, según la solicitud prevista, modificar la reactividad de la amina multifuncional AC mediante la adición de pequeñas cantidades de diluyentes reactivos que son compuestos con función mono-epoxi tal como el cresil glicidil éter, tert-butilfenil glicidil éter, o el glicidil éter del 2-metil-2-hexanol, ésteres de glicidol con ácidos alifáticos monocarboxílicos, particularmente el ácido 2-etilhexanoico, o ácidos saturados altamente ramificados tales como el ácido piválico, ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido 2,2-dimetilhexanoico, ácido 2,2-dimetilheptanoico, y ácido 2,2-dimetiloctanoico, que están comercialmente disponibles como ácidos ®Versatic, o silanos con función glicidilo tal como 3-glicidioxipropil trimetoxisilano. También es posible introducir un grado limitado de ramificación añadiendo fracciones de masa de hasta el 10%, basadas en la suma de las masas de todos los componentes con función epóxido según E, de epóxidos multifuncionales tales como los derivados de novolacs que están comercialmente disponibles como resinas novolac epoxi ®D.E.N. de The Dow Chemical Company.

El emulsionante F es un emulsionante no iónico. Alternativamente se puede utilizar una combinación de un emulsionante F no iónico con un emulsionante iónico.

El emulsionante F es preferiblemente un emulsionante no iónico donde la parte hidrófila comprende restos de polioxialquileo que tienen dos y/o tres átomos de carbono en el grupo alquileo, o una combinación de un emulsionante no iónico y un iónico. Los emulsionantes no iónicos que se pueden utilizar para esta invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en monoésteres de glicerol y ácidos grasos, ácidos grasos etoxilados, amidas de ácidos grasos etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, alquilfenoles etoxilados, y análogos de éstos propoxilados, así como mezclas de análogos de éstos etoxilados y propoxilados.

Los emulsionantes aniónicos que se pueden utilizar para esta invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en sales de ácidos grasos, alcanolsulfatos, isotionatos de alcoholes grasos, alcanosulfonatos alcalinos, sulfonatos de alquibenceno, ésteres de ácidos sulfosuccínicos, sulfatos de alcohol etoxilado, y fosfatos de alcohol etoxilado. Los emulsionantes catiónicos que se pueden utilizar para esta invención son halogenuros de tetraalquil amonio donde al menos uno de los grupos alquilo tiene de ocho a cuarenta átomos de carbono, mientras que los otros tienen preferiblemente de uno a ocho átomos de carbono, sales de amonio carboximetiladas cuaternarias, y sales de piridinio sustituidas con alquilos de cadena larga tales como el cloruro de lauril piridinio. Se prefieren combinaciones de emulsionantes aniónicos y no iónicos, y combinaciones de emulsionantes catiónicos y no-iónicos.

Los emulsionantes no iónicos se seleccionan preferiblemente de aquellos que comprenden restos de polioxialquileo que tienen dos o tres átomos de carbono en el grupo alquileo o combinaciones de los mismos. Ejemplos de dichos emulsionantes son copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

Los emulsionantes no iónicos F se seleccionan preferiblemente de aquellos que tienen una masa molar media en peso Mw de al menos 3000 g/mol, más preferiblemente de al menos 6000 g/mol y los más preferiblemente de al menos 10000 g/mol. La masa molar Mw es preferiblemente no mayor de 25000 g/mol.

Se prefieren los emulsionantes no iónicos que son los productos de condensación obtenidos por condensación de polioles de poliéteres, especialmente polialquilen glicoles, con éteres de glicidilo, especialmente éteres de poliglicidilo de bisfenoles, y que tienen un equivalente epoxi de al menos 50000, preferiblemente al menos 100000. Dichos productos de condensación se pueden obtener mediante la condensación de polioles de poliéter con éteres de glicidilo en presencia de un catalizador basado en un ácido de Lewis tal como el ácido tetrafluorobórico, trifluoruro de boro, o complejos de trifluoruro de boro con dietiléter o ácido acético. Los glicoles de polialquileo se seleccionan preferiblemente de aquellos que tienen una masa molar media en peso Mw de al menos 1000 g/mol, más preferiblemente de al menos 2000 g/mol y no más de 12000, lo más preferiblemente no más de 8000 g/mol.

Si los emulsionantes no iónicos se utilizan solos, son particularmente preferidos los emulsionantes no iónicos preparados por reacción de resinas epoxi de baja masa molar que derivan preferiblemente del bisfenol A o bisfenol F o bisfenol S o sus mezclas, teniendo preferiblemente dos grupos epóxido por molécula, y de una a diez unidades de repetición, y dihidroxi polioxialquilenos que tienen dos o tres átomos de carbono en el grupo alquileo, por ejemplo, dihidroxi polioxietileno o dihidroxi polioxi propileno, o copolímeros de dihidroxi que tienen tanto grupos alquileo de C2 como C3 en sus cadenas poliméricas. Esta reacción está catalizada preferiblemente por un ácido de Lewis tal



- 5 como el trifluoruro de boro, o complejos de trifluoruro de boro con bases de Lewis tal como con amoníaco o trietilamina. Un emulsionante preferido se prepara haciendo reaccionar el diglicidiléter del bisfenol A con dihidroxi polioxi-etileno donde el último tiene un índice de masa molar media de 1 Kg/mol a 20 Kg/mol, particularmente preferido de 2 Kg/mol a 10 kg/mol. Se pueden utilizar también las mezclas de dos o más dihidroxi polioxi-alquilenos diferentes y/o mezclas de dos o más resinas epoxi de baja masa molar diferentes.
- 10 El emulsionante F no iónico utilizado para dispersar la amina AC multifuncional en agua se puede añadir en diferentes etapas del proceso. Se puede añadir después de la formación de la amina AC multifuncional obtenida después de desbloquear el compuesto ABC con función amino o antes de la formación de la amina AC multifuncional. Se puede añadir al compuesto C antes de la reacción con el compuesto AB que tiene grupos amino primarios bloqueados.
- La cantidad de emulsionante F utilizado en la composición acuosa es generalmente de aproximadamente 2 a 15% en peso, preferiblemente de 3 a 10% en peso, referido a la amina AC multifuncional.
- 15 Los sistemas epoxi de dos componentes según esta invención se pueden utilizar para recubrimiento de metales, particularmente metales base para los cuales brindan una 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 se define por la distancia promedio entre la pluralidad de los grupos amino primarios en la amina AC.
- 20 La dispersión acuosa del sistema epoxi de dos componentes que se prepara para su uso dispersando la resina epoxi E en la dispersión acuosa del componente de la amina AC y el emulsionante F, y opcionalmente añadiendo aditivos tales como pigmentos inorgánicos u orgánicos, pigmentos funcionales tales como los basados en zinc y en fosfato, rellenos tales como talco, agentes humectantes, antiespumantes, agentes antiadherentes, modificadores de la viscosidad, agentes coalescentes, y absorbentes de luz UV.
- Los sistemas de dos componentes preparados según la invención son particularmente útiles para el recubrimiento anticorrosivo de metales y también para el recubrimiento de sustratos minerales tales como pisos de hormigón o pisos de piedra.
- 25 Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención sin limitación.
- La fracción de masa de sólidos WS se determinó secando una muestra B con la masa de 1g a 125 °C durante una hora, e indicando la relación mR/mB de la masa mR del residuo R después del secado, y la masa mP de la muestra B tomada.
- 30 El contenido específico de los grupos epóxido se determinó de la manera habitual mediante la titulación con bromuro de tetraetilamonio y ácido perclórico en ácido acético glacial, como lo describe R. R. Jay, Anal. Chem. 36, (1964), pag. 667 y 668, y se expuso como la relación n(EP)/mB de la cantidad de sustancia n(EP) de grupos epóxido presentes en la muestra B, y la masa mB de la muestra B; su unidad habitual es "mol/Kg".
- 35 El índice de acidez se define, según DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402), como la relación mKOH/mB de esa masa mKOH de hidróxido de potasio que es necesaria para neutralizar la muestra B que se va a examinar, y la masa mB de esta muestra B, o la masa mB de los sólidos en la muestra en el caso de una solución o dispersión; su unidad habitual es "mg/g".
- El equivalente epoxi se define como la cantidad de sustancia, en g, que contiene un equivalente de grupos epoxi; se mide según DIN EN ISO 7142.
- Ejemplo 1: Preparación de una cetimina K1
- 40 103 g (1 mol) de dietil triamina (DETA) y 300 g (3 mol) de metilisobutil cetona (MIBK) se cargaron en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, una trampa Dean-Stark, y una entrada de gas, y se calentó a reflujo durante ocho horas bajo flujo de nitrógeno. Cuando no se recogió más agua, el exceso de B MIBK se eliminó para producir la cetimina DETA-MIBK pura.
- Ejemplo 2: Preparación de un emulsionante F1
- 45 195 g de polietilenglicol (índice de masa molar promedio: 4000 g/mol) y 22 g de xileno se cargaron en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, una trampa Dean Stark, y una entrada de gas, y se calentó a 125 °C. Cuando todo el polietilenglicol se fundió, se destilaron 11 g de xileno bajo presión reducida. A 125 °C, 0,3 g de ácido fluorobórico (disolución acuosa con una fracción de masa de HBF<sub>4</sub> del 50%) se añadieron a la mezcla.
- 50 Después de esta adición, 11 g adicionales de xileno se destilaron bajo presión reducida. A 125 °C, se añadieron 19 g de diglicidil éter del bisfenol A (BADGE). Esta temperatura se mantuvo hasta que se alcanzó una viscosidad dinámica medida a 23 °C y una velocidad de cizallamiento de 25 s<sup>-1</sup> de 3000 mPa·s. La mezcla de reacción se enfrió a 100 °C, y se añadieron 215 g de agua. Después de enfriar a temperatura ambiente (23 °C) se determinó que la fracción de masa de sólidos era 49,5%, y la viscosidad dinámica medida a 23 °C y una velocidad de cizallamiento

de 100 s<sup>-1</sup> fue 3700 mPa·s. No se detectaron grupos epoxi residuales, lo que significa que el equivalente epoxi fue superior a 100000.

#### Ejemplo 3: Preparación de un aducto epoxi-amina ABC1

5 2433 g de diglicidil éter del bisfenol A (BADGE), 399 g de bisfenol A, y 538 g de emulsionante F1 del Ejemplo 2 se cargaron en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico. El agua se eliminó por destilación bajo presión reducida. Se añadieron 8,5 g de trifenilfosfina y la mezcla se calentó a 130 °C con agitación. Esta temperatura se mantuvo durante dos horas hasta alcanzar un contenido específico de grupos epóxido de 2,98 mol/Kg. La mezcla de reacción se enfrió después a 80 °C. A esta temperatura, se añadió una mezcla de 1334 g de cetimina K1 del Ejemplo 1, 294 g de dietanolamina y 98 g de N,N-dietilaminopropilamina, y la temperatura se elevó a 100 °C, y se continuó la agitación 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. El aducto epoxi-amina ABC1 se dejó enfriar después.

#### Ejemplo 4: Dispersión del aducto Epoxi-Amina ABC1 en agua para preparar la dispersión del agente de curado de amina D1

15 A 95 °C, se añadieron 12 g de un antiespumante de aceite mineral (@Additol VXW 6211, Allnex Austria GmbH) a 4934 g del aducto epoxi-amina ABC1 del Ejemplo 3. La mezcla se homogeneizó durante diez minutos y se enfrió después a 90 °C. A esta temperatura, se añadieron 800 g de agua. El agente de bloqueo MIBK se destiló bajo presión reducida de 100 hPa a aproximadamente 90 °C. Cuando la destilación de MIBK hubo cesado, se añadieron 4670 g de agua. Después de enfriar a temperatura ambiente (23 °C), se determinó que la fracción de masa de los sólidos era del 53,9%, y la viscosidad dinámica medida a 23 °C y a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> fue 1788 mPa·s, el contenido específico de átomos de hidrógeno de amina fue 4,55 mol/Kg, y el tamaño de partícula promedio Z de la dispersión fue 870 nm.

#### Ejemplo 5: Preparación de un aducto Epoxi-Amina ABC2

25 2433 g del diglicidil éter del bisfenol A (BADGE), 399 g de bisfenol A y 8,5 g de trifenilfosfina se cargaron en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico. La mezcla se calentó a 130 °C bajo agitación. Esta temperatura se mantuvo durante dos horas hasta que se alcanzó un contenido específico de grupos epóxido de 3,27 mol/Kg. La mezcla de reacción se enfrió después a 80 °C. A esta temperatura, se añadió una mezcla de 1334 g de la cetimina K1 del Ejemplo 1, 294 g de dietanolamina y 98 g de N,N-dietilaminopropilamina, la temperatura se elevó a 100 °C, y la agitación se continuó 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. El aducto epoxi-amina ABC2 se dejó enfriar después.

#### Ejemplo 6: Dispersión del aducto Epoxi-Amina ABC2 en agua para preparar la dispersión del agente de curado de amina D2

35 A 700 g del aducto epoxi-amina ABC2 del Ejemplo 5, se añadieron 11,8 g de @Maxemul 7201 (Sulfonato de alquilarilo, Croda) y 47,2 g de @Synperonic PE/F 127 (copolímero de bloque de óxido de polialquileno preparado a partir de óxido de etileno y óxido de propileno, Croda), y la mezcla se calentó a 85 °C. La mezcla se homogeneizó después durante treinta minutos. A 85 °C, se añadieron 120 g de agua. El agente de bloqueo MIBK se destiló bajo presión reducida de 100 hPa a aproximadamente 85 °C. La mezcla se enfrió después a 80 °C, y se añadieron 737 g de agua en pequeñas porciones mientras se dispersaba bajo un elevado cizallamiento. La temperatura de la dispersión se dejó caer a 50 °C y la mezcla se dispersó durante otros quince minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente (23 °C), se determinó que la fracción de masa de sólidos era del 65%, y la viscosidad dinámica medida a 23 °C y una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> fue de 1980 mPa·s, el contenido específico de átomos de hidrógeno de amina fue 4,43 mol/Kg, y el tamaño de partícula promedio Z de la dispersión fue 965 nm.

#### Ejemplo 7: Preparación de un aducto Epoxi-Amina ABC3 (Comparativo)

45 717 g de diglicidil éter del bisfenol A (BADGE) y 451 g de polietilenglicol con un índice de masa molar promedio de 1000 g/mol se cargaron en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico y se calentó a 120 °C bajo agitación. Cuando se alcanzó esta temperatura, se cargaron 2,6 g de borotri fluoruro amina (BF<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>) en el matraz y la mezcla se calentó a 160 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta alcanzar un contenido específico de grupos epóxido de 2,41 mol/Kg. La mezcla de reacción se enfrió después a 50 °C. 1889 g de diglicidil éter de bisfenol A (BADGE), 399 g de bisfenol A, y 8,5 g de trifenilfosfina se cargaron en el matraz de reacción. La mezcla se calentó a 130 °C bajo agitación. Esta temperatura se mantuvo durante dos horas hasta alcanzar un contenido específico de grupos epóxido de 2,68 mol/Kg. La mezcla de reacción se enfrió después a 80 °C. A esta temperatura, una mezcla de 1334 g de cetimina K1 del Ejemplo 1, 294 g de dietanolamina y 98 g de N,N-dietilaminopropilamina se añadió, la temperatura se elevó a 100 °C, y la agitación se continuó 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. El aducto epoxi-amina ABC3 se dejó enfriar después.

Ejemplo 8: Dispersión del aducto Epoxi-Amina ABC3 en agua para preparar una dispersión del agente de curado de amina D3 (Comparativo)

5 A 95 °C, 12 g de un antiespumante de aceite mineral (@Additol VXW 6211, Allnex Austria GmbH) se añadieron a 5287 g del aducto epoxi-amina ABC3 del Ejemplo 7. La mezcla se homogeneizó durante diez minutos y después se enfrió a 90 °C. A esta temperatura, se añadieron 800 g de agua y 338 g de una disolución acuosa de ácido láctico que tiene una fracción de masa del 50%. La MIBK se destiló bajo presión reducida de 100 hPa a aproximadamente 90 °C. Cuando la destilación de MIBK hubo cesado, se añadieron 15,6 g de agua. Después de enfriar a temperatura ambiente (23 °C), se determinó que la fracción de masa de sólidos era el 21,9%, y la viscosidad dinámica medida a 23 °C y a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> fue 344 mPa·s, el contenido específico de átomos de hidrógeno de amina fue 4,07 mol/Kg, y el tamaño de partícula promedio Z de la dispersión fue 75 nm.

Ejemplo 9: Preparación de un aducto Epoxi-Amina según el Ejemplo II del documento de Patente GB 2028 830A y la dispersión del mismo para preparar la dispersión del agente de curado de amina D4 (Comparativo)

15 470,0 g de EPON 1001 (Poliglicidil éter de Bisfenol A que tiene un peso equivalente de epóxido de 470 y un peso molecular de aproximadamente 940) y 373,2 g de metil isobutil dicetimina de trietilen triamina disueltos en metil isobutil cetona (73% en peso de sólidos de resina) se mezclaron juntos en una relación de equivalentes 1:1 y se agitó hasta que se disolvió la EPON. La mezcla se calentó hasta 100 °C y se mantuvo durante 1 hora, se enfrió a 50 °C y se diluyó con 100 g de metil isobutil cetona. La mezcla se calentó hasta 100°C, se mantuvo durante 20 minutos y se enfrió a hasta temperatura ambiente.

20 A 603,8 g de la mezcla de reacción obtenida (que contiene 475 g del aducto epoxi-amina) se añadieron 28,0 g de ácido acético (23% de neutralización teórica total) y 479,1 g de agua y se calentaron hasta 90 °C para regenerar los grupos amino primarios. La mezcla MIBK/agua se destiló bajo presión reducida de 100 hPa a aproximadamente 90 °C. Cuando la destilación de MIBK hubo cesado, se añadieron 467,3 g de agua. Después de enfriar a temperatura ambiente (23 °C), se determinó que la fracción de masa de sólidos era 35,2%, y la viscosidad dinámica medida a 23 °C y a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> fue 270 mPa·s, el contenido específico de átomos de hidrógeno de amina fue 6,98 mol/Kg, y el tamaño de partícula promedio Z de la dispersión fue 25 nm.

Tabla 1 Compendio de las características de la dispersión

	D1	D2	D3	D4
Fracción molar de sólidos	53,9%	65%	21,9%	35,2%
Viscosidad	1788 mPa·s	1980 mPa·s	344 mPa·s	270 mPa·s
Cantidad específica de sustancia de grupos NH	4,55 mol/Kg	4,43 mol/Kg	4,07 mol/Kg	6,98 mol/Kg
Tamaño de partícula	870 nm	965 nm	75 nm	25 nm

Ejemplo 10: Ensayo de la capa transparente

30 Para la evaluación de la capa transparente, las dispersiones D1 a D4 se mezclaron con una dispersión epoxi comercial E1, con una fracción de masa de sólidos en la dispersión del 57% y una cantidad específica de sustancia de grupos epóxido en la dispersión de 1,33 mol/Kg ("peso equivalente de epóxidos" de 750 g/mol tal como se suministra). La relación n(NH)/n(EP) de la cantidad de sustancia n(NH) de grupos hidrógeno amínicos activos (N-H) a la cantidad de sustancia n(EP) de grupos epóxido en la mezcla preparada se ajustó a 1 mol/1 mol. Inmediatamente después de la mezcla, las películas de recubrimiento transparentes se aplicaron a los paneles de vidrio en un espesor de película húmeda de 200 µm. Después de 24 horas de secado a temperatura ambiente (23 °C), los paneles se sometieron a un ensayo de inmersión en agua durante 24 horas a temperatura ambiente. Se encontraron los siguientes datos:

Tabla 2: Resultados del ensayo de la capa transparente

	D1	D2	D3 (Comparativo)	D4 (Comparativo)
Tiempo libre de polvo	32 min	35 min	33 min	31 min
Tiempo libre no pegajoso	150 min	146 min	90 min	98 min
Dureza de péndulo (König)				

## ES 2 732 259 T3

Después de 24 h, 23 °C	132 s	129 s	155 s	158 s
Después de 48 h, 23 °C	144 s	142 s	160 s	172 s
Ensayo de inmersión en agua a 24 h a 23 °C después de 24 h de secado a temperatura ambiente				
Dureza de péndulo sobre la línea de agua	125 s	132 s	86 s	82 s
Dureza de péndulo de superficie sumergida	87 s	95 s	75 s	52 s
Aspecto de la superficie de la superficie sumergida	ok	Ok	Fuerte formación de ampollas	Muy fuerte formación de ampollas

Se puede ver en la comparación entre D1, D2 y D3, D4 que se pueden lograr mayores contenidos de sólidos con emulsionantes externos (véase Tabla 1).

- 5 En la evaluación de la capa transparente, las dispersiones de amina emulsionadas externamente D1 y D2 se realizaron mucho mejor en el ensayo de inmersión en agua que la D3, que está estabilizada con un emulsionante incorporado en la estructura del polímero y también mucho mejor que la D4. Esto es sorprendente, ya que la característica de secado, así como el desarrollo de la dureza sugieren una mejor reactividad y velocidad de curado de la capa transparente curada con D3 en comparación con las curadas con D1 y D2. Sin embargo, las capas transparentes basadas en D3 y D4 mostraron una fuerte formación de ampollas después del ensayo de inmersión en
- 10 agua de 24 h, mientras que las basadas en D1 y D2 no mostraron ningún ataque. La composición de la capa transparente basada en la dispersión de amina D4 gelificada en 30 minutos, mientras que las composiciones basadas en dispersiones D1 y D2 fueron estables durante más de 50 minutos.

## REIVINDICACIONES

1. Un agente de curado para resinas epoxi que es una dispersión acuosa de al menos un amina multifuncional AC que tiene más de un grupo amino primario por molécula, y al menos un resto por molécula derivado de la reacción de un compuesto C que contiene al menos un grupo reactivo que es preferiblemente un grupo epóxido, con un compuesto que tiene al menos un grupo amino primario bloqueado y al menos un grupo que es reactivo hacia al menos un grupo reactivo del compuesto C, que se selecciona del grupo que consiste en grupos amino secundarios > NH, de grupos hidroxilo -OH, de grupos mercaptano -SH, de grupos amida -CO-NHR, donde R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de uno a doce átomos de carbono, de grupos hidroxiéster, y de grupos ácidos, particularmente de grupos carboxilo -COOH, grupos de ácido sulfónico -SO<sub>3</sub>H, y grupos de ácidos fosfónicos -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, caracterizados en que la fracción en masa de restos de oxietileno y de oxipropileno en el compuesto C es inferior al 5%, y en donde la dispersión acuosa comprende al menos un emulsionante no iónico F.
2. El agente de curado de la reivindicación 1 en donde la amina multifuncional AC tiene al menos dos grupos amino primarios por molécula.
3. Un proceso de múltiples etapas para preparar el agente de curado de la reivindicación 1 mediante
- la formación, en la primera etapa, de un compuesto AB que tiene al menos un grupo amino primario bloqueado a través de la reacción de una amina A que tiene al menos un grupo amino primario por molécula, y al menos un grupo reactivo adicional, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en grupos amino secundarios > NH, grupos hidroxilo -OH, grupos mercaptano -SH, grupos amida -CO-NHR, donde R puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de uno a doce átomos de carbono, grupos hidroxiéster, y grupos ácidos, particularmente grupos carboxilo -COOH, grupos de ácido sulfónico -SO<sub>3</sub>H, y grupos de ácidos fosfónicos -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, con un agente de bloqueo B para los grupos amino primarios, preferiblemente un aldehído o una cetona, para formar un compuesto que no tiene grupos amino primarios residuales, y
  - la reacción, en la segunda etapa, del compuesto con función amino AB que tiene al menos un grupo amino primario bloqueado y al menos un grupo reactivo adicional como se detalla a continuación, con un compuesto C que tiene al menos un grupo funcional que reacciona con el grupo reactivo adicional de la amina A, cuyo grupo funcional en C es preferiblemente un grupo epóxido, para formar mediante reacción del grupo reactivo adicional en A con el grupo funcional de C, un compuesto con función amino ABC que tiene los grupos amino primarios bloqueados, y
  - el desbloqueo, en una etapa adicional, del compuesto ABC con función amino para formar la amina multifuncional AC, y
  - la dispersión de la amina AC en agua con ayuda de al menos un emulsionante no iónico F.
4. El proceso de la reivindicación 3 en donde el compuesto C tiene al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en carbonilhalogenuro, anhídrido de ácido carboxílico, isocianato, epóxido, y aziridina.
5. El proceso de las reivindicaciones 3 a 4 en donde la amina A tiene al menos dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario, y donde el compuesto C es difuncional.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 en donde la amina A se selecciona del grupo que consiste en dietileno triamina, trietilen tetramina, tetraetilen pentamina, dipropileno triamina, tripropileno tetramina, dibutileno triamina, tributileno tetramina, dihexileno triamina, y trihexileno tetramina, y mezclas de cualquiera de éstas.
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6 en donde la amina AC se puede preparar utilizando una mezcla de aminas, donde la amina bloqueada AB se hace reaccionar con el compuesto C en presencia de al menos una de una amina adicional A1 que se selecciona del grupo que consiste en dialquilaminas que tienen de uno a doce átomos de carbono en el grupo alquilo, y de aminas alifáticas secundarias hidroxifuncionales, preferiblemente bis(hidroxialquil)aminas que tienen de dos a seis átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, y de una amina adicional A2 que se selecciona del grupo que consiste en aminas alifáticas polifuncionales que tienen al menos un grupo amino terciario por molécula y al menos un grupo amino primario por molécula, preferiblemente N,N-dialquil amino alquilenaminas que tienen de uno a cuatro átomos de carbono en los grupos alquilo, y de dos a seis átomos de carbono en el grupo alquileno.
8. El proceso de una o más de las reivindicaciones de 3 a 7 en donde el compuesto C se selecciona del grupo que consiste en halogenuros de ácidos aromáticos o alifáticos o cicloalifáticos al menos dibásicos, de ésteres de glicidilo de ácidos aromáticos o alifáticos o cicloalifáticos al menos dibásicos, de éteres de glicidilo de fenoles al menos dihídricos, de éteres de glicidilo de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos al menos dihídricos, y de aminas N,O-glicidil hidroxiaromáticas.
9. El proceso de la reivindicación 8 en donde el compuesto C es el éter de glicidilo de una resina epoxi que tiene al menos una unidad de repetición.

10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9 en donde el emulsionante no iónico F comprende restos de polioxialquileno que tienen dos o tres átomos de carbono en el grupo alquileno, o combinaciones de los mismos.
- 5 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10 en donde el emulsionante no iónico F se prepara por reacción de resinas epoxi de baja masa molar que se derivan preferiblemente del bisfenol A o bisfenol F o bisfenol S o sus mezclas, preferiblemente que tienen dos grupos epóxido por molécula, y de una a diez unidades de repetición, y dihidroxi polioxialquilenos que tienen dos o tres átomos de carbono en el grupo alquileno, preferiblemente dihidroxi polioxietileno o dihidroxi polioxipropileno, o copolímeros de dihidroxi que tienen tanto grupos alquileno C2- como C3- en sus cadenas poliméricas.
- 10 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11 en donde un compuesto con función mono epoxi se añade a la amina AC.
- 15 13. Un aglutinante de recubrimiento acuoso que comprende una dispersión acuosa que comprende al menos un emulsionante F, y al menos una amina primaria multifuncional AC de la reivindicación 1 u obtenida por el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11 y una resina con función epóxido E, como agente de curado para el mismo.
- 20 14. El uso de la dispersión acuosa que comprende una amina primaria multifuncional AC de la reivindicación 1 o 2, o preparada por el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12 como un agente de curado para las resinas de epóxido E, que comprende añadir una resina de epóxido E a la dispersión acuosa de la amina primaria multifuncional AC, homogeneizando la mezcla ACE así formada, y aplicando la mezcla ACE a la superficie de un sustrato.
- 25 15. El uso de la reivindicación 14, en donde al menos uno de los pigmentos, rellenos, antiespumantes, agentes humectantes, agentes antiadherentes, modificadores de la viscosidad, y agentes coalescentes se añaden a la dispersión acuosa.
16. Un método de recubrimiento de metales en donde un aglutinante acuoso según la reivindicación 13 se aplica a la superficie de un sustrato.