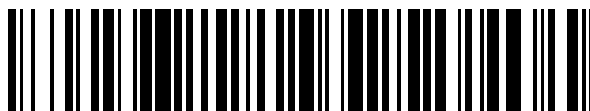


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 974**

51 Int. Cl.:

C09D 163/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2008** **PCT/EP2008/000061**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2008** **WO08092544**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2008** **E 08701005 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019** **EP 2109644**

54 Título: **Aglutinantes de recubrimiento acuosos para la protección contra la corrosión, madera y hormigón**

30 Prioridad:

29.01.2007 EP 07001858

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

26.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PAAR, WILLI;
FEOLA, ROLAND;
GMOSER, JOHANN y
GRASBÖCK, ROSEMARIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 732 974 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

Aglutinantes de recubrimiento acuosos para la protección contra la corrosión, madera y hormigón

Esta invención se refiere a aglutinante de recubrimiento acuosos para protección contra la corrosión, madera y hormigón.

- 5 Los aglutinantes acuosos basados en aductos de amina epoxi catiónicamente estabilizados son conocidos por su aplicación en recubrimientos de electrodeposición catódica, tal como se describe en el documento EP 0 249 850 A1. Estos se curan habitualmente calentando sus mezclas con isocianatos di o polifuncionales capados. Los aductos de amina epoxi que se dispersan en agua después de la neutralización pueden extenderse en cadena con resina epoxi adicional para producir productos de alta masa molar que no necesitan un agente de curado adicional, sino que forman
- 10 películas de recubrimiento coherentes al secarse sobre sustratos, tales como metal y hormigón, los cuales presentan excelente adherencia e imparte buena protección contra la corrosión. Tales sistemas han sido conocidos a partir del documento EP 1 207 187 B1.

La resistencia a la corrosión bajo condiciones de alta temperatura y alta humedad (temperaturas superiores a 30 °C, humedad relativa superior al 50%) de tales sistemas aún debe mejorarse.

- 15 El documento US-A-4 659 800 describe aductos de epoxi-amina que pueden modificarse por reacción subsiguiente con polioxi-alkilenglicidil éteres, los cuales pueden desfuncionalizarse parcialmente antes de la reacción con las aminas por otros compuestos reactivos con epoxi, tales como poliésteres que contienen grupos carboxilo. Los productos obtenidos no contienen un poliéster con funcionalidad carboxi conteniendo componentes aromáticos. Los sistemas aglutinantes de epoxi/amina poliéster también se describen en el documento US-A-3702351.

- 20 Se ha encontrado que mediante la mezcla de carboxi funcional como se describe en las presentes reivindicaciones que contienen una cantidad limitada de constituyentes aromáticos en fracciones en masa de 1% a 15% y tienen un índice de acidez de 4 mg/g a 50 mg/g, la resistencia a la corrosión de los sistemas que comprenden dichos aductos de aminas epoxi con cadena extendida puede mejorarse notablemente, y sorprendentemente, tales aglutinantes pueden usarse para formular selladores para madera, y también es posible recubrir el hormigón verde usando tales
- 25 aglutinantes modificados.

Un objeto de la invención es, por lo tanto, mezclas aglutinantes como se describe en las presentes reivindicaciones que comprenden fracciones en masa de 70% a 98% de aductos A de amina epoxi de cadena extendida y del 2% al 30% de poliésteres B con funcionalidad carboxi que contienen una cantidad limitada de constituyentes aromáticos en porcentajes en masa de hasta el 15% y tienen un índice de acidez de 4 mg/g a 50 mg/g.

- 30 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de mezclas de aglutinantes como se describe en las presentes reivindicaciones que comprenden fracciones en masa de 70% a 98% de aductos A de amina epoxi de cadena extendida y del 2% al 30% de poliésteres B con funcionalidad carboxi que contienen una cantidad limitada de constituyentes aromáticos en fracciones en masa de 0% a 15% y tienen un índice de acidez de 4 mg/g a 50 mg/g, procedimiento que abarca las siguientes etapas:

- 35 – hacer reaccionar una resina epoxi A1 que tiene al menos un grupo epóxido por molécula con una amina alifática A2 que tiene al menos un grupo amino primario o secundario por molécula para formar un aducto de amina epoxi A12, neutralizando al menos en parte este aducto epoxi amina. por adición de ácido, transfiriendo el aducto A12n de amina epoxi neutralizado en una fase acuosa con agitación, calentando la mezcla acuosa y añadiendo a la misma una resina epoxi A3 adicional que tiene al menos dos grupos epóxido por molécula, siendo elegida la
- 40 cantidad de A3 de tal manera que el índice de grupos hidroxilo y amino reactivos en A12 es igual o mayor que el índice de grupos epóxido en A3,
- preparar un poliéster con funcionalidad carboxi B con un índice de acidez de 4 mg/g a 50 mg/g por cocondensación de componentes B1 con funcionalidad hidroxilo seleccionado del grupo que consiste en compuestos alifáticos lineales, ramificados y cíclicos que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula, y
- 45 componentes B2 funcionales ácidos que tienen grupos ácido carboxílico, que comprenden al menos un ácido B21 alifático y al menos un ácido B22 aromático, y en donde la porcentaje en masa de ácidos B22 aromáticos en la suma de las masas de los componentes B1 con funcionalidad hidroxilo y los componentes B2 con funcionalidad ácido es hasta el 15%,
- mezclar dicho poliéster B con el aducto de amina epoxi de cadena extendida A, y
- 50 – dispersar dicha mezcla de A y B en agua.

Un objeto adicional de la invención es un método de uso de las mezclas aglutinantes de aductos A de aminas epoxi de cadena extendida, y de poliésteres con funcionalidad carboxi. B como se describe en las presentes reivindicaciones para formar películas de recubrimiento sobre sustratos que comprenden mezclar y homogeneizar las mezclas aglutinantes, opcionalmente junto con pigmentos o rellenos, para formar una composición de recubrimiento, aplicando

dicha composición de recubrimiento a un sustrato, y sometiendo dicha composición de recubrimiento a secado sin adición de un agente de curado.

Las resinas epoxi A1 tienen al menos uno, preferiblemente dos, grupos 1,2-epóxido por molécula, y son de naturaleza aromática o alifática. Los éteres de glicidilo de alcoholes monohídricos alifáticos o alifáticos-aromáticos mixtos, o ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos o aromáticos se prefieren como monoepóxidos. Los alcoholes se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en 2-etilhexanol, decanol, tridecanol, alcohol estearílico y alcohol bencílico. Los ácidos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos alifáticos ramificados que tienen de 5 a 11 átomos de carbono, en particular, neopentanoato de glicidilo, 2-etilhexanoato de glicidilo, neodecanoato de glicidilo, y las mezclas de tales ácidos que están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial de los ácidos ®Versatic. También se pueden usar mezclas de tales éteres y tales ésteres. Otros epóxidos alifáticos pueden formarse por epoxidación de olefinas o diolefinas, tales como 1-hexeno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, o por reacción de epiclorhidrina con alcoholes dihidricos, como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, o etilenglicoles y propilenglicoles oligoméricos. Pueden formarse diepóxidos aromáticos por reacción de epiclorhidrina con compuestos dihidroxiaromáticos tales como resorcinol, dihidroxi difenilo, dihidroxidifenilsulfona o dihidroxibenzofenona. Son particularmente preferidos los productos de reacción de epiclorhidrina con bisfenol A (2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano) y bisfenol F (bis-(4-hidroxifenil)metano). Además de estos diepóxidos mencionados, también pueden usarse glicidil éteres de alcoholes trihidroxilados o polihidroxilados tales como trimetilol etano y propano, ditrimetilol etano y ditrimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol, así como productos de etoxilación o propoxilación de dichos alcoholes, se prefiere un promedio de dos a veinte grupos oxialquilenos por un grupo hidroxilo de dichos alcoholes. También pueden usarse glicidil ésteres de ácidos orgánicos dibásicos o polibásicos, prefiriéndose los de ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido trimésico y ácido tetracarboxílico benzofenona. Se prefiere usar tales resinas epoxi A1 teniendo un contenido específico de grupo epóxido ($e = n/m$, cantidad de sustancia n (EP) de grupos epóxido en la resina, divididos por la masa m de la resina) de 0,5 mol/kg a 8 mol/kg, particularmente preferido de 1 mol/kg a 6 mol/kg.

Como aminas A2, se prefieren las aminas alifáticas lineales, ramificadas o cíclicas que tienen de 2 a 40 átomos de carbono. Estas aminas A2 pueden seleccionarse del grupo que consiste en aminas A21 que tienen al menos un grupo amino primario y opcionalmente, uno o más grupos amino no primarios adicionales, y aminas A22 que tienen al menos un grupo amino secundario y opcionalmente, uno o más grupos hidroxilo.

Además de al menos un grupo amino primario, las aminas A21 pueden tener uno o más grupos amino adicionales seleccionados del grupo que consiste en grupos amino secundarios y terciarios. Son particularmente preferidas las diaminas, triaminas y tetraminas con dos grupos amino primarios, tales como etilendiamina, 1,2- y 1,3-propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, diamina isoforona y 1,3-bisaminometilciclohexano. También es posible usar diaminoetileniminas oligoméricas. Entre las mono- y diaminas primarias que tienen grupos amino terciarios adicionales, se da preferencia a las que tienen al menos un grupo amino primario y al menos uno amino terciario, y de 4 a 20 átomos de carbono, los restos alquilo unidos al grupo amino terciario tienen de 1 a 4 átomos de carbono, en concreto, grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, iso-butilo y terc-butilo. Tales aminas son 3-(N,N-dimetilamino)-propilamina, 3-(N,N-dietilamino)-propilamina, N-(2-aminoetil)-morfolina, N,N'-bis-(2-aminoetil)-piperazina. Entre las triaminas adecuadas, se menciona la tris-2-aminoetilamina. Son particularmente preferidas etilendiamina, dietilentriamina y 1,4-diaminobutano, así como 3-(N,N-dimetilamino)-propilamina, y 3-(N,N-dietilamino)-propilamina.

Las aminas A22 tienen al menos un grupo amino secundario y, opcionalmente, uno o más grupos hidroxilo, ejemplos de estos son di-n-butilamina y sus isómeros, dietanolamina, diisopropanolamina, n-hidroxietilpiperazina, y 2-metil-amino etanol.

Si se usan mezclas de A21 y A22, se prefiere elegir las cantidades de los mismos de modo que el índice de átomos de hidrógeno amínico en A22 es entre 50% y 150%, particularmente preferido de 75% a 125%, del índice de átomos de hidrógeno amínico en A21.

Se prefiere usar ácidos monobásicos orgánicos para neutralizar los aductos A12, como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, o ácido tartárico. También pueden usarse ácidos polibásicos inorgánicos tales como ácido bórico, ácido fosfórico o sus ésteres parciales.

Las resinas epoxi A3 tienen al menos dos grupos 1,2-epóxido, y pueden ser alifáticos o aromáticos. Pueden formarse diepóxidos alifáticos por epoxidación de diolefinas, tales como 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, o por reacción de epiclorhidrina con alcoholes dihidricos tales como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o etileno oligomérico. y propilenglicoles. Pueden formarse diepóxidos aromáticos por reacción de epiclorhidrina con compuestos dihidroxiaromáticos tales como resorcinol, dihidroxidifenilo, dihidroxidifenilsulfona o dihidroxibenzofenona. Son particularmente preferidos los productos de reacción de epiclorhidrina con bisfenol A (2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano) y bisfenol F (bis-(4-hidroxifenil)metano). Además de estos diepóxidos mencionados, también pueden usarse glicidil éteres de alcoholes trihidroxilados o trihidroxilados tales como trimetilol etano y propano, ditrimetilol etano y propano, pentaeritritol y dipentaeritritol, así como productos de etoxilación o propoxilación de dichos alcoholes. se prefiere un promedio de dos a veinte grupos oxialquilenos por un grupo hidroxilo de dichos alcoholes. También pueden usarse glicidil ésteres de ácidos orgánicos dibásicos o polibásicos, dando preferencia a los de ácido succínico, ácido adípico,

ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido trimésico y ácido tetracarboxílico benzofenona. Se prefiere usar tales resinas epoxi que tienen un contenido específico de grupo epóxido (cantidad de sustancia $n(\text{EP})$ de grupos epóxido en la resina, divididos por la masa m de la resina) de a partir de $e = 0,6 \text{ mol/kg}$ a $e = 10 \text{ mol/kg}$, particularmente preferido de $e = 1,2 \text{ mol/kg}$ a $e = 6 \text{ mol/kg}$. Se prefiere además elegir tales resinas A3 epoxi. A3 con un contenido de grupo epóxido específico $e(\text{A3})$ que es mayor que el de las resinas epoxi A1, particularmente tal que la relación $e(\text{A3}): e(\text{A1})$ es de 1,2 a 5, preferiblemente de 1,5 a 4.

Los aductos A de amina epoxi tienen preferiblemente un índice de aminas de 40 mg/g a 150 mg/g índices de hidroxilo de 30 mg/g a 150 mg/g, en cada caso en relación con la masa de resina sólida. Su índice de Staudinger es preferentemente de $30 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $100 \text{ cm}^3/\text{g}$, medida en disoluciones en N-metil pirrolidona a temperatura ambiente (23°C).

La cantidad anteriormente denominada "índice de viscosidad límite", llamada "índice de Staudinger" J_g según la DIN 1342, parte 2.4, es el valor límite de la función de Staudinger J_v medido con concentración decreciente y tensión de corte, en donde J_v es la relación del cambio relativo en la viscosidad. $\eta_r - 1$, dividido por la concentración de masa $\beta_B = m_B/V$ del soluto B (masa m_B del soluto en un volumen V de la solución), dada por $J_v = (\eta_r - 1)/\beta_B$. $\eta_r - 1$ representa el cambio relativo en la viscosidad dinámica, según $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s)/\eta_s$. La viscosidad relativa. η_r Es la relación de la viscosidad dinámica. η de la solución considerada y la viscosidad dinámica. η_s del disolvente puro. La importancia física del índice de Staudinger es la de un volumen hidrodinámico específico de la bobina de polímero solvatado en dilución infinita y en reposo. La unidad convencionalmente utilizada para J es " cm^3/g "; anteriormente también " dl/g ".

El índice de ácido se define según la norma DIN EN ISO 3682 como la relación de la masa m_{KOH} de hidróxido de potasio necesario para neutralizar la muestra bajo consideración, y la masa m_{KOH} de esa muestra (masa de sólidos en la muestra en el caso de disoluciones o dispersiones); su unidad convencional es " mg/g ".

El índice de amina se define según DIN 53 176 como la relación de esa masa m_{KOH} de hidróxido de potasio que consume la misma cantidad de ácido que la muestra considerada, y la masa m_B de dicha muestra (masa de sólidos en la muestra en el caso de disoluciones o dispersiones); Su unidad convencional es " mg/g ".

El índice de hidroxilo se define según DIN EN ISO 4629 como la relación de la masa $\text{metro}_{\text{KOH}}$ de hidróxido de potasio que tiene el mismo índice de grupos hidroxilo que la muestra en cuestión, y la masa $\text{metro}_{\text{segundo}}$ de esa muestra (masa de sólidos en la muestra en el caso de disoluciones o dispersiones); su unidad convencional es " mg/g ".

Las dispersiones de los aductos A en el agua habitualmente tienen un porcentaje en masa de sólidos de 20% a 60%.

Se ha encontrado en la presente invención que el rendimiento de protección contra la corrosión de los recubrimientos preparados a partir de estas dispersiones solo puede mejorarse, particularmente en lo que se denomina "condiciones tropicales" a temperaturas de 30°C o más, y una humedad relativa de más del 50%, añadiendo poliésteres con funcionalidad carboxi B.

Los poliésteres B se caracterizan por una cantidad limitada de constituyentes aromáticos, donde el porcentaje en masa de los constituyentes aromáticos, en concreto, la relación de la masa $m(\text{B22})$ de ácidos aromáticos B22, a la suma de las masas de todos los constituyentes con funcionalidad hidroxilo y con funcionalidad ácido, $m(\text{B1}) + m(\text{B2})$, es de hasta el 15%, preferiblemente del 1% al 12,5%, y en particular, del 2% al 10%.

Los poliésteres son productos de condensación de componentes B1 con funcionalidad hidroxilo y componentes B2 con funcionalidad ácido. Se prefiere que al menos uno de B1 y B2 comprende compuestos con una funcionalidad de más de 2, es decir, un alcohol trihídrico o polihídrico, o un ácido tribásico o polibásico, o ambos. En este contexto, "poli" se refiere a la funcionalidad de 4 o más. Preferiblemente, al menos el componente B2 ácido comprende un compuesto con una funcionalidad de tres o más.

También se prefiere que en la mezcla de reacción de componentes B1 y B2 la relación entre la cantidad de sustancia de grupos hidroxilo y la cantidad de grupos ácidos es entre $0,8 \text{ mol/mol}$ y $1,7 \text{ mol/mol}$, particularmente preferida, entre $0,9 \text{ mol/mol}$ y $1,6 \text{ mol/mol}$. El índice de ácido de los poliésteres. B preferiblemente se encuentra en el intervalo de 4 mg/g a 50 mg/g , y su índice de hidroxilo es preferiblemente de 80 mg/g a 280 mg/g , particularmente preferible de 100 mg/g a 270 mg/g . El índice de Staudinger de los poliésteres, medido en una disolución en dimetilformamida a 23°C , es preferiblemente de $10 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $25 \text{ cm}^3/\text{g}$, particularmente preferido de $12 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $20 \text{ cm}^3/\text{g}$, y especialmente preferido, a partir de $15 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $18 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Los componentes B1 con funcionalidad hidroxilo son compuestos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen al menos dos grupos hidroxilo primarios. Se prefiere tener al menos un compuesto B11 hidroxilo difuncional lineal. y al menos un compuesto B12 hidroxilo adicional en los componentes B1 con funcionalidad hidroxilo usado para la síntesis del poliéster. segundo, donde los compuestos comprenden al menos un compuesto B121 hidroxilo trifuncional o polifuncional o al menos un compuesto B122 hidroxilo difuncional ramificado.

En otra realización preferida, es posible añadir poli-lactonas con funcionalidad hidroxilo tales como dioles o trioles de policaprolactona, que pueden disminuir la temperatura del vidrio del poliéster resultante y, así, modificar la adhesión al sustrato.

Los compuestos B11 son alcoholes alifáticos lineales difuncionales que tienen preferiblemente de 2 a 40 átomos de carbono, en particular preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los compuestos adecuados son etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, y 1,12-dodecanodiol, y éterdioles tales como dietilenglicol o trietilenglicol.

- 5 Los alcoholes B121 trifuncionales tener al menos dos grupos hidroxilo primarios y al menos un grupo hidroxilo más que puede ser primario o secundario. Preferiblemente tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Los compuestos adecuados incluyen glicerol, diglicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, ditrimetiloletano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, manitol y sorbitol.

- 10 Alcoholes B122 difuncionales ramificados tienen al menos un átomo de carbono terciario o cuaternario y de 3 a 10 átomos de carbono. Los compuestos adecuados son 1,2-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol y 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiol.

Se prefiere tener una relación de la cantidad de sustancia de compuestos B12 a la cantidad de sustancia de los compuestos B11 de 3% a 25%, particularmente preferido de 5% a 20%.

- 15 Los ácidos B2 comprenden al menos un ácido B21 alifático y al menos un ácido B22 aromático. Preferiblemente, al menos el 80% de la masa del ácido B22 aromático está constituido por un ácido tri- o polifuncional, polifuncional que se refiere nuevamente a los ácidos con una funcionalidad de cuatro o más. Los ácidos B22 adecuados comprenden ácidos aromáticos di-, tri- y polifuncionales tales como los ácidos ftálicos isoméricos, ácido sulfoisofáltico, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido hemimelítico, ácido piromelítico y ácido tetracarboxílico benzofenona, así como anhídridos de los mismos. Los ácidos B21 alifáticos son preferiblemente lineales y tienen de 4 a 40 átomos de carbono.
- 20 Los compuestos adecuados son ácido succínico, ácido sulfosuccínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido dodecanodioico y ácidos grasos diméricos que son preferiblemente lineales.

- 25 Las mezclas aglutinantes de la invención proporcionan una protección excepcionalmente buena contra la corrosión para metales, sin el uso de reticuladores adicionales. Las composiciones de recubrimiento metálico habitualmente se formulan con antiespumantes, agentes de tixotropía, espesantes y también agentes dispersantes para los pigmentos y rellenos usados, que suelen ser pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de fosfato de zinc, y opcionalmente rellenos tales como las basadas en caolín o talco, o mezclas de las mismas. También se ha encontrado que las mezclas aglutinantes de la presente invención son particularmente útiles como selladores para madera. Dichas composiciones de recubrimiento pueden formularse sin rellenos (como un recubrimiento transparente), o con rellenos tales como caolín o talco, y proporcionan un efecto de sellado sorprendentemente pronunciado. Las composiciones de
- 30 recubrimiento a base de estas mezclas de aglutinantes también pueden usarse con buenos resultados en el recubrimiento de papel, cartón, yeso y hormigón.

- También es posible modificar los aductos A de aminas epoxi adicionales incluyendo en la reacción que conduce a estos aductos A de aminas epoxi. a dichos eductos, o componentes de partida, en concreto, las resinas epoxi A1, las aminas alifáticas A2, y las demás resinas epoxi. A3, al menos un ácido graso A4 como un componente adicional. Este
- 35 ácido graso A4 es preferiblemente insaturado, teniendo al menos una insaturación olefínica, y tiene de 6 a 30, preferiblemente de 8 a 26, y particularmente preferido, de 16 a 22, átomos de carbono. Los ácidos grasos A4 preferidos son ácido palmoleico, ácido oleico y ácido erúico, ácido linólico, ácido linoleico, ácido elaostearico, ácido araquidónico y ácido clupanodónico, así como los ácidos grasos obtenidos a partir de aceites naturales tales como el ácido graso de linaza, ácido graso de soja, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de semilla de algodón, ácido graso de girasol isomerizado, ácido graso de aceite de semilla de colza y mezclas de ácido graso derivadas de aceite de ricino deshidratado. El ácido graso A4 puede reaccionar en cualquier secuencia con las resinas epoxi A1 y las aminas A2, antes de una reacción adicional con la resina epoxi A3, tales como hacer reaccionar primero A1 y A2, y después hacer reaccionar el producto de esta reacción con A4, o haciendo reaccionar Cebadoro A1 y A4, y luego hacer reaccionar el producto de esta reacción con A2, o reaccionando A1 concurrentemente con A4 y A2.

- 45 La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, así como en toda la especificación, todas las cantidades medidas en "%" se relacionan con fracciones de masa o relaciones de masa, medidas en cg/g o g/hg, excepto cuando se indique específicamente lo contrario.

Ejemplos

Ejemplo 1 Síntesis de un aducto de amina epoxi

- 50 1900 g de una resina epoxi a base de bisfenol A que tiene un contenido específico de grupos epóxido de 2,1 mol/kg ("peso equivalente de epoxi" de 475 g/mol) se disolvieron en metoxipropanol junto con 129 g de dimetilamino propanolamina y 208 g de dietanolamina para formar una disolución al 70%. La mezcla se calentó a 110°C y se hizo reaccionar con agitación hasta que los grupos epóxido se consumieron completamente.

Ejemplo 2 Preparación de un poliéster

- 55 En un recipiente de tres bocas equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se cargaron 531 g (4,5 mol) de hexanodiol-1,6, 67 g (0,5 mol) de trimetilolpropano, 438 g (3,0 mol) de ácido adípico y 58 g (0,3 mol) de anhídrido

5 trimelítico. La carga se calentó a 200 °C a 10 K/h, bajo agitación y una manta de nitrógeno. El agua formada en la reacción de condensación se separó y la reacción continuó hasta que el índice de acidez disminuyó por debajo de 25 mg/g. El índice de Staudinger del poliéster (A1) medido en una solución de dimetilformamida a 23 °C fue de 16,5 cm³/sol. Se determinó un índice de hidroxilo de 209 mg/g en una muestra. Finalmente, el poliéster A1 se diluyó a un porcentaje en masa de sólidos del 80% añadiendo metoxipropanol adicional.

Se fabricaron otros poliésteres A2 a A7 según el procedimiento descrito anteriormente, usando otros constituyentes:

Tabla 1 Composiciones de Poliésteres

Constituyentes de poliéster	masa en g	cantidad de sustancia en moles	Rendimiento de resina en g	Índice de Staudinger en cm ³ /g	Índice de hidroxilo en mg/g	Índice de ácido en mg/g
A1			984	16,5	209	25
1,6-Hexanodiol	531	4,5				
Trimetilol Propano	67	0,5				
Ácido adípico	438	3,0				
Anhídrido trimelítico	58	0,3				
A2			1004	18.3	252	18
1,6-Hexanodiol	531	4,5				
Neopentilglicol	83	0,8				
Ácido adípico	467	3,2				
Anhídrido trimelítico	38	0,2				
A3			998	28,8	238	4
1,6-Hexanodiol	531	4,5				
Neopentilglicol	83	0,8				
Ácido adipico	467	3,2				
Anhídrido trimelítico	38	0,2				
A4			1079	20,0	210	19
1,4-Butanodiol	450	5,0				
Trimetilol Propano	54	0,4				
Ácido sulfosuccínico	505	2,5				
Ácido succínico	142	1,2				
Anhídrido trimelítico	67	0,35				

Constituyentes de poliéster	masa en g	cantidad de sustancia en moles	Rendimiento de resina en g	Índice de Staudinger en cm ³ /g	Índice de hidroxilo en mg/g	Índice de ácido en mg/g
A5			842	26,1	215	23
Butanodiol-1,4	360	4,0				
Trimetilol Propano	67	0,5				
Ácido adipico	438	3,0				
Anhídrido trimelítico	96	0,5				
A6			1101	17,4	156	5
Hexanodiol-1,6	472	4,0				
Trimetilol Propano	67	0,5				
Ácido sulfosuccínico	606	3,0				
Anhídrido trimelítico	77	0,4				
A7			1012	15,5	107	4
1,4-Butanodiol	315	3,5				
Policaprolactona diol	275	0,5				
Neopentilglicol	21	0,2				
Ácido adipico	467	3,2				
Anhídrido trimelítico	58	0,3				
Comparación			748	10.4	209	3
Neopentilglicol	416	4,0				
Ácido adipico	438	3,0				

Ejemplo 3 Preparación de una mezcla de aducto de amina epoxi y un poliéster

La disolución de aducto de amina epoxi del Ejemplo 1 se calentó a 150 °C, y el disolvente se eliminó por destilación a presión reducida. Se añadieron 147 g de la disolución de poliéster del Ejemplo 2, la mezcla se agitó durante una hora más a 150 °C, luego la mezcla se dejó enfriar a 110 °C. Se añadieron 60 mmol de ácido acético glacial por 100 g de resinas sólidas, y la mezcla de resina neutralizada se diluyó a un porcentaje en masa de sólidos (= no volátiles) de 40% añadiendo agua completamente desalinizada. Pasada una hora, se añadieron 130 g de bisfenol A diglicidiléter a esta solución acuosa a 90 °C, y la mezcla resultante se mantuvo a esta temperatura bajo agitación hasta que los grupos epóxido se consumieron completamente. Se añadió agua adicional para ajustar la disolución a un porcentaje en masa de sólidos del 38%.

Ejemplo 4 Cebador

La disolución del Ejemplo 3 se usó para formular un cebador catiónico. En una mezcla se dispersaron 88 g de agua completamente desalinizada y 22 g de un agente dispersante comercial (®Additol VXW 6208, Cytec Surface Specialties Austria GmbH), 3 g de un desespumante comercial (®Surfinol SE-F, El DuPont de Nemours Company), 6 g de un agente de tixotropía (®Luwothix HT, Lehmann & Voss), y 3 g de un espesante de acrilato (®Acrysol RM 8/12, Rohm & Haas Company), 62 g de un pigmento de óxido de hierro (®Bayferrox, Lanxess AG), 106 g de un pigmento de fosfato de zinc modificado (Heucophos ZPO, Heubach GmbH), 55 g de un relleno de caolín (®ASP 600, Engelhardt GmbH) y 55 g de un relleno de talco (®Talkum AT1, Norwegian Talc AS). Se añadieron a la misma 480 g de la disolución aglutinante del Ejemplo 3, junto con 3 g de un secante de cobalto como disolución acuosa al 3% y 117 g adicionales de agua desalinizada. La composición de cebador así obtenida tuvo un tiempo de flujo de aproximadamente treinta segundos, medido en una taza de 4 mm según las normas DIN EN ISO 2431 o DIN 53 211.

Ejemplos comparativos: cebadores 5, 6 y 7

Cebadores comerciales a base de una emulsión acuosa de un éster de resina epoxi de secado oxidativamente (Cebador 5, ®Duroxyn VEF 4380, Cytec Surface Specialties Austria GmbH) y un cebador convencional a base de disolvente a base de un aceite medio, resina alquídica modificada con colofonia (Cebador 6, ®Vialkyd AM 404, Cytec Surface Specialties Austria GmbH) se usaron para la comparación. ®AMP 90 es un agente de neutralización de aminas (2-amino-2-metil-1-propanol, The DOW Chemical Company, anteriormente Angus Chemicals). Las formulaciones se describen en la tabla 2. Otro aglutinante según el documento EP 1 207 187 B1, Ejemplo 2, se ensayó como cebador 7.

Tabla 2: Composiciones de Cebador

Constitucion	Ejemplo 4 (según la invención)	Cebador 5 (éster de resina de epóxido)	Cebador 6 (Cebador de resina alquídica convencional)
Aglutinante	480 g del Ejemplo 3	583 g de ®Duroxyn VEF 4380	350 g de ®Vialkyd AM 404
Agua	88 g		
®AMP 90 (agente de neutralización)		2 g	
®Additol VXW 6208	22 g	6g	10 g
®Surfinol SE-F	3 g	3 g	
®Bayferrox 140	62 g	88 g	99 g
®Heucophos ZPO	106 g	100 g	101 g
®ASP 600	55 g	60 g	60 g
®Talcum AT1	55 g	60 g	60 g
®Luwothix HT	6 g	6 g	10 g
®Acrysol RM 8/12 WA	3 g	10 g	
®Additol XL 280			19 g
Octoato de Cobalto al 3% de fuerza de disolución acuosa	3 g	6 g	
Agua	117 g	76 g	

Constitucion	Ejemplo 4 (según la invención)	Cebador 5 (éster de resina de epóxido)	Cebador 6 (Cebador de resina alquídica convencional)
Xileno			278 g
Cebador Composición	1000 g	1000 g	1000 g

Ejemplo 8 Resultados del ensayo contra la corrosión

Los cebadores de la Tabla 2 y el Cebador 7, teniendo todos un tiempo de flujo de una taza de 4 mm de aproximadamente 30 s, se aplicaron a láminas de acero no tratadas pulverizando en un espesor de película seca de aproximadamente 30 μm . Después de secar durante 10 días a temperatura ambiente, se realizó un ensayo de corrosión según la norma DIN 50 021. Los resultados obtenidos se enumeran en la tabla 3.

Tabla 3 Resultados del ensayo contra la corrosión

Tiempo de exposición	Cebador del Ej. 4	Cebador 5	Cebador 6	Cebador 7
72 h	+	+	+	+
144 h	+	0	+	+
240 h	+	-	+	+
400 h	+	-	-	0
720 h	+	-	-	-

Como puede verse, la protección contra la corrosión de la composición de cebador de la invención es mejor que la lograda con los cebadores del estado de la técnica.

Ejemplo 9 Influencia del poliéster

Se repitió el Ejemplo 3, donde la influencia del tipo y cantidad de poliéster mezclado con el aducto de amina epoxi se muestra en la siguiente tabla 4:

Tabla 4 Influencia de la adición de poliéster

Ejemplo	Porcentaje en masa de aducto de amina epoxi del ejemplo 1	Poliéster según el ejemplo 2		Temperaturas características de la mezcla		Resistencia a la corrosión después		
		Tipo	Fracción de masa	TG	T _{MFF}	240 h	400 h	720 h
9.1	95 %	A1	5 %	38 °C	14 °C	+	+	-
9.2	90 %	A1	10 %	33 °C	8 °C	+	+	+
9.3	85 %	A1	15 %	26 °C	4 °C	+	+	+
9.4	90 %	A4	10 %	32 °C	6 °C	+	+	+
9.5	85 %	A4	15 %	24 °C	3 °C	+	+	+

Ejemplo	Porcentaje en masa de aducto de amina epoxi del ejemplo 1	Poliéster según el ejemplo 2		Temperaturas características de la mezcla		Resistencia a la corrosión después		
		Tipo	Fracción de masa	T _G	T _{MFF}	240 h	400 h	720 h
9.6	80 %	A4	20 %	16 °C	0 °C	+	+	0
9.7	100 %	ninguna	0 %	42 °C	22 °C	+	0	-

Como puede verse, el intervalo óptimo para el porcentaje en masa del poliéster en la mezcla de aglutinante es de 5% a 15%. No parece haber una correlación directa con ninguna de las temperaturas características de la mezcla de aglutinante, ni la temperatura de transición vítrea T_G ni la temperatura mínima de formación de película T_{MFF}. El ejemplo 9.7 corresponde al cebador 2 del documento EP 1 233 034 B1. Se encontró un efecto similar para la eficiencia como sellador en el recubrimiento de madera, donde el intervalo óptimo de poliéster añadido fue de 3% a 25%.

REIVINDICACIONES

1. Mezclas aglutinantes que comprenden porcentajes en masa de

• del 70% al 98% de los aductos A de aminas epoxi de cadena extendida que tienen un índice de amina según la norma DIN 53 176 de 40 mg/g a 150 mg/g y un índice de hidroxilo según la norma DIN EN ISO 4629 de 30 mg/g a 150 mg/g, en cada caso en relación con la masa de la resina sólida; y

• del 2% al 30% de poliésteres B con funcionalidad carboxi con un índice de acidez según la norma DIN EN ISO 3682 de 4 mg/g a 50 mg/g y que son productos de condensación de

○ componentes B1 con funcionalidad hidroxil seleccionados del grupo que consiste en compuestos alifáticos lineales, ramificados y cíclicos que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula, y

○ Componentes B2 con funcionalidad ácida cuyos componentes B2 con funcionalidad ácida comprenden al menos un ácido B21 alifático y al menos un ácido B22 aromático seleccionados de ácidos aromáticos difuncionales, ácidos aromáticos trifuncionales y ácidos aromáticos polifuncionales que tienen una funcionalidad de cuatro o más, y los anhídridos de dichos ácidos aromáticos, al menos el 80% de la masa de dichos ácidos B22 aromáticos está constituida por un ácido trifuncional o polifuncional, y en donde el porcentaje en masa de los ácidos B22 aromáticos en la suma de las masas de los componentes B1 con funcionalidad hidroxil y los componentes B2 con funcionalidad ácido es de 1% a hasta 15%.

2. Las mezclas aglutinante de la reivindicación 1, en donde los aductos A de amina epoxi pueden obtenerse por reacción de una resina epoxi A1 que tiene al menos un grupo epóxido por molécula con una amina alifática A2 tener al menos un grupo amino primario o secundario por molécula para formar un aducto A12 de amina epoxi, neutralizando al menos en parte este aducto A12 de amina epoxi por adición de ácido, transfiriendo el aducto A12n de amina epoxi neutralizado en una fase acuosa con agitación, calentando la mezcla acuosa y añadiendo una resina epoxi A3 adicional a la misma teniendo al menos dos grupos epóxido por molécula, siendo elegida la cantidad de A3 de tal manera que el índice de grupos hidroxilo y amino reactivos en A12 es igual o mayor que el índice de grupos epóxido en A3.

3. Las mezclas aglutinantes de la reivindicación 2, en donde un ácido graso A4 se hace reaccionar con las resinas epoxi. A1 y las aminas A2, antes de una nueva reacción con la resina epoxi. A3.

4. Un procedimiento para hacer las mezclas de aglutinante de la reivindicación 1, procedimiento que abarca las siguientes etapas:

- hacer reaccionar una resina epoxi A1 que tiene al menos un grupo epóxido por molécula con una amina A2 alifática que tiene al menos un grupo amino primario o secundario por molécula para formar un aducto A12 de amina epoxi, neutralizando al menos en parte este aducto epoxi amina. A12 por adición de ácido, transfiriendo el aducto A12n de amina epoxi neutralizado en una fase acuosa con agitación, calentando la mezcla acuosa y agregando a la misma una resina epoxi A3 adicional teniendo al menos dos grupos epóxido por molécula, la cantidad de A3 siendo elegido de tal manera que el índice de grupos hidroxilo y amino reactivos en A12 es igual o mayor que el índice de grupos epóxido en A3,

- preparar un poliéster B carboxi funcional. con un índice de acidez de 4 mg/g a 50 mg/g por cocondensación de componentes B1 con funcionalidad hidroxil seleccionado del grupo que consiste en compuestos alifáticos lineales, ramificados y cíclicos que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula, y componentes B2 con funcionalidad ácido que tienen grupos ácido carboxílico, que comprenden al menos un ácido B21 alifático y al menos un ácido B22 aromático, y en donde el porcentaje en masa de ácidos B22 aromáticos en la suma de las masas de los componentes B1 con funcionalidad hidroxil y los componentes con funcionalidad ácido B2 es del 1% al 15%,

- mezclar dicho poliéster. B al aducto A de amina epoxi de cadena extendida y

- dispersar dicha mezcla de A y B en agua.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en donde se hace reaccionar un ácido graso A4 con las resinas epoxi. A1 y las aminas A2, antes de una nueva reacción con la resina epoxi A3.

6. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde en una primera etapa, se hace reacciona un ácido graso A4 rcon las resinas epoxi A1, antes de reaccionar con las aminas. A2 y la resina epoxi A3.

7. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde un ácido graso A4 se hace reaccionar con las resinas epoxi. A1 y las aminas A2 en una reacción concurrente.

8. Un método de uso de las mezclas aglutinantes de la reivindicación 1, que comprende mezclar dicha mezcla aglutinante con al menos uno de un desespumante, un espesante, un agente dispersante, un relleno y un pigmento, para formar una composición de recubrimiento, y aplicar dicha composición de recubrimiento a un sustrato seleccionado del grupo que consiste en un metal base, madera, cartón, yeso y hormigón.