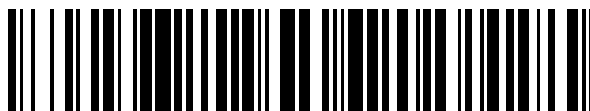


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 592**

51 Int. Cl.:
C08G 59/14 (2006.01)
C08G 59/18 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09702044 .0**
96 Fecha de presentación: **14.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2242785**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2010**

54 Título: **Sistemas de resinas epoxídicas a base de agua**

30 Prioridad:
15.01.2008 EP 08000642

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2012

73 Titular/es:
CYTEC AUSTRIA GMBH (100.0%)
Bundesstrasse 175
8402 Werndorf, AT

72 Inventor/es:
FEOLA, ROLAND

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

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).

ES 2 393 592 T3

DESCRIPCIÓN

Sistemas de resinas epoxídicas a base de agua

5 La presente invención se dirige a un sistema de resinas epoxídicas a base de agua, específicamente a un sistema bicomponente que comprende un aglutinante basado en resina epoxídica y un agente de curado que es un aducto de una resina epoxídica y un ácido.

10 En general, las resinas epoxídicas se curan (a lo que se alude también como “endurecen”) con aminas que habitualmente son multifuncionales, con fenoles o con anhídridos de ácido. Particularmente en revestimientos en polvo, poliésteres de carácter ácido que tiene una pluralidad de grupos carboxilo que no han reaccionado encuentran uso como agentes de curado. Los ácidos propiamente dichos no son reconocidos como agentes de curado epoxídicos.

15 Composiciones de revestimiento bicomponentes basadas en resinas epoxídicas acuosas y agentes de curado amínicos acuosos que pueden utilizarse en la formulación de composiciones de revestimiento para sustratos de metales y minerales tales como hormigón se han descrito en el documento EP 1 803 760 A1.

20 Se ha encontrado en los experimentos en los que se fundamenta la presente invención que aductos **A** de resinas epoxídicas con al menos un grupo epóxido por molécula y de ácidos multifuncionales (polibásicos) que tienen al menos dos grupos hidrógeno de carácter ácido por molécula se pueden utilizar como agentes de curado en una composición bicomponente para resinas epoxídicas **B**, particularmente para resinas epoxídicas a base de agua, es decir, emulsiones o dispersiones de resinas epoxídicas que tienen al menos un grupo epóxido por molécula, en agua o en una mezcla de agua y constituyentes adicionales tales como aditivos para mejorar la formación de la película, para prevenir la precipitación de pigmentos, para inhibir o reducir la formación de espuma, y similares, y agentes de coalescencia tales como disolventes orgánicos miscibles en agua. Ácidos multifuncionales adecuados pueden ser ácidos inorgánicos u orgánicos multifuncionales y ácidos poliméricos u oligoméricos tales como poliésteres oligoméricos de carácter ácido, poliuretanos oligoméricos de carácter ácido y copolímeros de vinilo o acrílicos oligoméricos de carácter ácido. Entre los ácidos inorgánicos y orgánicos se prefieren particularmente ácidos fuertes tales como ácidos basados en fósforo, pero también es posible utilizar ácidos sulfónicos orgánicos y ácidos fosfónicos orgánicos. La preparación de aductos bien definidos de ácidos basados en fósforo y resinas epoxídicas, preparados en dos etapas de reacción, ha sido descrita en la patente europea 1 413 612 B1. Aductos de este tipo se pueden utilizar en composiciones de revestimiento de secado físico o se pueden curar mediante la adición de agentes de curado que reaccionan con grupos hidroxilo a temperatura elevada tal como agentes de curado de aminoplastos o isocianatos bloqueados (rematados). Se ha encontrado que entre todos los agentes de curado de carácter ácido arriba descritos, estos aductos son particularmente útiles como agentes de curado para resinas epoxídicas, particularmente para resinas epoxídicas a base de agua, y se ha encontrado también, sorprendentemente, que mezclas de estos aductos **A** de ácidos basados en fósforo y resinas epoxídicas en calidad de agentes de curado y resinas epoxídicas **B** a base de agua en calidad de aglutinantes curables conducen a composiciones de revestimiento que proporcionan una excelente protección frente a la corrosión sobre sustratos tales como metales base, plásticos y sustratos minerales y que tienen un tiempo de vida útil inesperadamente prolongado que es de al menos 4 horas, preferiblemente de al menos 6 horas y, de manera particularmente preferida, incluso de más de 8 horas. Una aplicación preferida adicional de mezclas de este tipo es el revestimiento de hormigón, en forma de imprimación. Imprimaciones de este tipo para hormigón en estado plástico se utilizan para aumentar la retención de agua durante la deposición y el período de fraguado hidráulico del hormigón cuando se forman hidratos tales como silicato de calcio hidratado o aluminato de calcio hidratado, y para proporcionar una adherencia mejorada para la capa de revestimiento que frecuentemente se basa en sistemas de resinas epoxídicas, ya que estos ofrecen una combinación de dureza, resistencia mecánica y química necesarias, entre otros para aplicaciones de solado.

50 Por lo tanto, la invención se refiere a composiciones de revestimiento bicomponentes que comprenden resinas epoxídicas **B** que tienen al menos un grupo epóxido por molécula y aductos **A** de resinas epoxídicas **A1** que tienen al menos un grupo epóxido por molécula y de ácidos multifuncionales **A2** que tienen al menos dos grupos hidrógeno de carácter ácido por molécula, en donde los ácidos multifuncionales **A2** son productos de adición de compuestos epoxi-funcionales **A21** que tienen al menos un grupo epóxido por molécula, y ácidos **A22** seleccionados del grupo que consiste en ácidos inorgánicos derivados de fósforo o de azufre, y de ácidos orgánicos derivados de fósforo o de azufre.

La invención se refiere, además, a composiciones de revestimiento bicomponentes de este tipo, en donde los ácidos multifuncionales **A2** tienen grupos ácido basados en fósforo.

5 Una realización preferida son composiciones de revestimiento bicomponentes de este tipo, en donde los ácidos multifuncionales **A2** son productos de adición de ácido fosfórico y compuestos epoxi-funcionales **A21** que tienen al menos un grupo epóxido por molécula.

Se prefieren adicionalmente aquellas composiciones de revestimiento bicomponentes en donde la relación en masa de las resinas epoxídicas **B** a los aductos **A** es de 9:1 a 1:1.

10 La invención se refiere también a un procedimiento para preparar dichas composiciones de revestimiento bicomponentes, que comprende las etapas de

- cargar una disolución de una resina epoxídica **A1** en un disolvente orgánico miscible en agua,
- añadir a ello un producto de adición **A2** de un compuesto epoxi-funcional **A21** que tiene al menos un grupo epóxido por molécula y un ácido **A22**,
- 15 - hacer reaccionar la mezcla hasta que se consuman los grupos epóxido, para formar un aducto **A**,
- mezclar el aducto **A** para formar una resina epoxídica **B**.

Se prefiere en este procedimiento neutralizar el aducto **A** con una amina terciaria y luego dispersar en agua, y después mezclar con una dispersión acuosa de una resina epoxídica **B**.

La invención se refiere también a un método de uso de dicha composición de revestimiento bicomponente, que comprende aplicar la composición de revestimiento a un sustrato seleccionado del grupo que consiste en hormigón en estado plástico, yeso, piedra, madera, tableros de partículas y metales base.

25 Se prefiere aplicar dicha composición de revestimiento a hormigón en estado plástico antes del comienzo del fraguado hidráulico.

La mezcla de productos y precursores (materiales de partida) que resulta de la reacción comprende estos aductos **A** de resinas epoxídicas **A1** y productos de reacción **A2** de resinas epoxídicas **A21** con ácidos multifuncionales **A22**. Estos ácidos **A22** son preferiblemente ácidos derivados de azufre o fósforo. Dicha mezcla comprende preferiblemente una fracción en masa no mayor que 5% de ácido **A22** que no ha reaccionado.

Los productos de reacción **A2** contienen al menos un grupo ácido por molécula que es preferiblemente un grupo éster de carácter ácido, de manera particularmente preferida un grupo éster fosfórico o un grupo éster fosfónico. Estos grupos ácidos, que se derivan preferiblemente de ácidos parcialmente esterificados, de manera particularmente preferida grupos éster fosfónico o fosfórico, tienen al menos uno, preferiblemente al menos dos átomos de hidrógeno de carácter ácido en sus moléculas.

Los aductos **A** se basan preferiblemente en resinas epoxídicas **A1** y **A21** derivadas de bisfenol A, o resinas epoxídicas de este tipo y **A21**, teniendo cada uno una fracción en masa de al menos 30% de restos derivados de bisfenol A, y que tienen preferiblemente un índice de acidez de aproximadamente 10 mg/g a aproximadamente 70 mg/g. Los aductos **A** están esencialmente exentos de grupos epóxido, es decir, su contenido específico en grupos epóxido no es generalmente mayor que 100 mmol/kg, preferiblemente no mayor que 50 mmol/kg y, en particular, no mayor que 20 mmol/kg. Los aductos **A** tienen preferiblemente un índice de Staudinger de 8,0 cm³/g hasta 20,0 cm³/g, más preferiblemente de 9,0 cm³/g a 18,0 cm³/g y, en particular, de 10 cm³/g a 17 cm³/g.

También es posible utilizar aductos **A** preparados a partir de resinas epoxídicas basadas en novolaca y ácidos fosfónico o sulfónico orgánicos, en cuyo caso es posible tener una funcionalidad epoxi residual mayor que se cuando se utilizan resinas epoxídicas derivadas de bisfenol A y un índice de acidez en el intervalo de mg/g a 150 mg/g, preferiblemente de 15 mg/g hasta 130 mg/g.

El índice de acidez se define de acuerdo con la norma DIN 53 402 como la relación de la masa m_{KOH} de hidróxido de potasio requerida para neutralizar una muestra bajo análisis a la masa m_B de dicha muestra (masa de los sólidos en la muestra en el caso de disoluciones o dispersiones); su unidad habitual es "mg/g".

El antiguamente denominado "índice de viscosidad intrínseca", denominado "índice de Staudinger" J_g de acuerdo con la norma DIN 1342, parte 2.4, es el valor limitante de la función de Staudinger J_v a una concentración y

esfuerzo cortante decrecientes, siendo J_v el cambio relativo en la viscosidad dividido por la concentración en masa $\beta_B = m_B/V$ de la sustancia **B** disuelta (con la masa m_B de la sustancia **B** en el volumen **V** de la disolución), es decir, $J_v = (\eta_r - 1)/\beta_B$. Aquí, $\eta_r - 1$ designa el cambio relativo en la viscosidad, es decir, $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s)/\eta_s$. La viscosidad relativa η_r es la relación de la viscosidad η de la disolución bajo análisis a la viscosidad η_s del disolvente puro. (La definición física del índice de Staudinger es la de un volumen hidrodinámico específico de la espiral polímera solvatada a una dilución infinita y en estado quiescente). La unidad comúnmente utilizada para J es "cm³/g"; antiguamente, a menudo "dl/g". El índice de Staudinger se determina aquí en dimetilformamida como disolvente.

Las resinas epoxídicas **A1** y **A21** se seleccionan independientemente una de otra de compuestos diepóxido o poliepóxido que se pueden obtener convencionalmente haciendo reaccionar epiclorhidrina con compuestos aromáticos o (ciclo)alifáticos que tienen dos o más grupos hidroxilo por molécula (proceso Taffy) o se pueden obtener haciendo reaccionar diepóxidos o poliepóxidos con dichos compuestos aromáticos o (ciclo)alifáticos que tienen dos o más grupos hidroxilo por molécula (reacción de avance). También se pueden utilizar ésteres de alcohol glicídico con ácidos polifuncionales y diepóxidos derivados de diolefinas, preferiblemente alfa,omega-diolefinas. Por "independientemente uno de otro" se quiere dar a entender que **A1** puede ser un elemento de la totalidad de elementos posibles, mientras que **A21** puede ser el mismo o cualquier otro elemento. Huelga decir que tanto **A1** como **A21** también pueden ser, independientemente uno de otro, mezclas de dos o más de estos elementos. Se da preferencia a resinas epoxídicas basadas en compuestos dihidroxi aromáticos tales como bisfenol A, bisfenol F, dihidroxi-benzofenona, dihidroxidifenil-sulfona, hidroquinona, resorcinol, 1,4-bis[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno, compuestos trihidroxi aromáticos tales como los preparados haciendo reaccionar fenoles o fenoles sustituidos con hidroxialdehídos aromáticos tales como aldehído salicílico, o compuestos tetrahidroxi tales como los preparados haciendo reaccionar un dialdehído tal como glioxal con fenoles o fenoles sustituidos, o compuestos dihidroxi alifáticos tales como hexano-1,6-diol, butano-1,4-diol, ciclohexano-dimetanol u oligo-propileno y polipropilenglicol que tienen grados medios de polimerización entre 3 y 40. Como ya se ha mencionado más arriba, también es posible utilizar resinas epoxídicas derivadas de novolaca tales como las derivadas de fenol o cresol novolacas. Naturalmente, también se pueden utilizar mezclas de al menos dos de las resinas epoxídicas arriba mencionadas. El contenido específico en grupos epóxido de las resinas epoxídicas, independientemente uno de otro para las resinas epoxídicas **A1** y **A21**, es en cada caso preferiblemente de 0,4 mol/kg a 7 mol/kg, en particular de 0,6 mol/kg a 6 mol/kg. En una realización preferida se utilizan compuestos diepóxido para **A1** y **A21**. Se da particular preferencia a resinas epoxídicas basadas en bisfenol A y bisfenol F, y también mezclas de los mismos.

Como componente ácido **A22** es posible utilizar compuestos de fósforo de carácter ácido, inorgánicos, **A221** o ácidos fosfónicos orgánicos **A222**, teniendo cada uno al menos dos átomos de hidrógeno de carácter ácido que están fijados directamente o mediante un átomo de oxígeno a un átomo de fósforo. Los ácidos derivados de fósforo inorgánicos **A221** se seleccionan de ácido ortofosfórico, H₃PO₄, ácido difosfórico H₄P₂O₇, ácido trifosfórico H₅P₃O₁₀ y los homólogos superiores (oligómeros), ácido fosforoso H₃PO₃, ácido difosforoso H₄P₂O₅ y homólogos superiores de los mismos, y también ácido hipofosforoso H₃PO₂ y sus homólogos superiores. Particularmente adecuados son ácido ortofosfórico, mezclas de dímeros y oligómeros superiores de ácido ortofosfórico, ácido fosforoso y oligómeros superiores de los mismos. Los ácidos fosfónicos orgánicos **A222** son, en particular, ácidos alcanofosfónicos R¹-PO₃H₃, ácidos fosfónicos aromáticos R²-PO₃H₃, y los correspondientes ácidos fosfonos R¹-PO₂H₂ y R²-PO₂H₂, siendo R¹ un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y siendo R² un radical aromático sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Son particularmente adecuados ácido metanofosfónico y ácido bencenofosfónico. Tal como se ha mencionado antes, también es posible utilizar ácidos sulfónicos polifuncionales **A223** y mezclas de éstos con los ácidos derivados de fósforo mencionados en esta memoria. Ácidos **A223** de este tipo se pueden seleccionar preferiblemente del grupo que consiste en ácidos benceno-1,2- y 1,3-disulfónicos, ácidos naftaleno-1,5- y -2,6-disulfónicos, ácido p,p'-difenil-disulfónico y ácido p,p'-difeniléter-disulfónico, y también de ácidos carboxílicos y sulfónicos mixtos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno de carácter ácido tal como ácido sulfoisoftálico.

Las resinas epoxídicas **B** que se pueden utilizar para la invención son preferiblemente resinas a base de agua, particularmente aquellas resinas que están internamente emulsionadas por restos de carácter hidrófilo químicamente incorporados tales como restos polioxisilileno, preferiblemente los derivados de grupos oxietileno. Resinas modificadas de este tipo se describen, entre otros, en el documento EP 0 272 595 B1. Sin embargo, también es posible utilizar resinas epoxídicas de carácter hidrófilo químicamente modificadas de este tipo en calidad de emulsionantes para resinas epoxídicas no modificadas, que conducen a sistemas de resinas epoxídicas a base de agua o externamente emulsionadas. Mientras que los precursores, o materiales de partida, de las

resinas epoxídicas **B**, **A1** y **A21** de sistemas de resina epoxídica de este tipo, emulsionados de manera interna o externa, se seleccionan del mismo grupo de compuestos, a saber preferiblemente glicidil-éteres de fenoles polifuncionales o ésteres glicidílicos de ácidos polifuncionales, no tienen que tener una composición química igual o similar. Así, es posible en la presente invención utilizar una resina epoxídica derivada de bisfenol A en calidad de componente **A1** y una resina epoxídica derivada de bisfenol F en calidad de componente **A21**, a modo de ejemplo. El diglicidil-éter de bisfenol A, "BADGE", se puede utilizar como componente **B**; también es posible utilizar resinas epoxídicas sólidas o dispersiones acuosas de resinas epoxídicas sólidas con un emulsionante tal como se ha explicado más arriba. Otras elecciones para las resinas epoxídicas **B** son resinas acrílicas epoxi-funcionales, obtenibles mediante la copolimerización de ésteres glicidílicos copolimerizables de ácidos olefinicamente insaturados tales como ácido acrílico, metacrílico, maleico, fumárico o crotónico con otros monómeros de tipo vinilo tales como (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo, los ácidos libres y otros monómeros tales como estireno. Preferiblemente, **B** tiene un contenido específico de grupos epóxido de 0,4 mol/kg a 7 mol/kg, en particular de 0,6 mol/kg a 6 mol/kg. Si **B** es una resina epoxídica dispersada en agua o una resina epoxídica disuelta, el contenido en grupos epóxido se refiere a la masa de resina epoxídica en la disolución o dispersión.

Los sistemas de resinas epoxídicas de la presente invención se pueden preparar mediante el siguiente procedimiento:

En una primera etapa de este procedimiento se prepara un aducto **A2** a partir de compuestos epóxido **A21** y los ácidos **A22** según se detalla más arriba, utilizándose cada uno de los materiales de partida en cantidades tales que la relación de cantidad de sustancia entre átomos de hidrógeno de carácter ácido del ácido **A22** y grupos epóxido de los compuestos epóxido **A21** es preferiblemente de 0,3 mol/mol a 1,0 mol/mol. El índice de acidez de estos aductos **A2** es preferiblemente de 5 mg/g a 200 mg/g, más preferiblemente de 8 mg/g a 180 mg/g y, en particular, de 80 mg/g a 120 mg/g. Su índice de Staudinger J_0 es preferiblemente de 2 cm³/g a 18 cm³/g; más preferiblemente, de 3 cm³/g a 16 cm³/g y, en particular, de 4 cm³/g a 14 cm³/g. La reacción se realiza preferiblemente en un disolvente o mezcla de disolventes próticos, disolviéndose cada uno del compuesto epóxido **A21** y el ácido **A22** de forma individual en un disolvente prótico orgánico. La temperatura de reacción preferida oscila entre la temperatura ambiente (20°C) y 90°C. La reacción se continúa hasta que el índice de acidez permanece constante. El contenido específico en grupos epóxido de la mezcla de reacción, basado en la masa de los sólidos, es en ese punto virtualmente cero. La mayor parte del disolvente se separa luego preferiblemente mediante destilación a presión reducida.

Subsiguientemente, en la segunda etapa, el producto de reacción procedente de esta primera etapa, en la que el aducto **A2** no se aísla ni separa típicamente de precursores que no han reaccionado, se hace reaccionar con compuestos epóxido **A1**, siendo la temperatura de reacción preferiblemente de 100°C a 180°C. Esta reacción se continua hasta que el contenido específico de grupos epóxido basado en la masa de la resina sólida, es menor que 100 mmol/kg.

El producto de reacción formado **A** se ajusta luego a la fracción en masa deseada de sólidos añadiendo disolvente, o primero se neutraliza mediante la adición de una base volátil, preferiblemente una amina, y luego se añade agua para obtener la fracción en masa deseada de sólidos, y este producto de reacción, o el propio aducto **A2** se mezcla con una resina epoxídica **B** que preferiblemente está dispersada en agua.

La elección de utilizar el aducto **A2** o el producto **A** de la subsiguiente reacción de **A2** con la resina epoxídica adicional **A1** viene gobernada por la compatibilidad entre **A2** o **A**, por un lado, y la resina epoxídica **B**, por el otro. Si **A2** tiene un contenido principal de resina epoxídica **A21** y sólo poco modificador de carácter ácido **A22**, y si las resinas epoxídicas **A21** y **B** tienen una composición química similar, la compatibilidad ya puede ser suficiente y no se observa separación de fase alguna. Si la composición química de **A21** y **B** es diferente, por ejemplo se recomienda utilizar la misma resina epoxídica que en **B** para la formación del producto de reacción **A**, es decir, como **A1**, solo o como al menos una parte de la mezcla utilizada como **A1**, o al menos uno que es químicamente similar. Naturalmente, también es posible utilizar resinas epoxídicas mixtas tales como las derivadas de mezclas de bisfenol A y bisfenol F, tanto para **B** como para **A1**.

En la mezcla de **B** y **A**, la cantidad de relación de sustancia de grupos epóxido en **B** y átomos de hidrógeno de carácter ácido en **A** es habitualmente de 0,5 mol/mol a 5,0 mol/mol, preferiblemente de 1,0 mol/mol a 2,0 mol/mol.

Las mezclas de **A** y **B** se preparan habitualmente de forma inmediata antes de su uso, y se pueden utilizar sin deterioro alguno durante períodos de tiempo de hasta 10 horas, al menos de hasta 6 horas, después de la

mezcladura. El prolongado tiempo de vida útil es particularmente ventajoso en aplicaciones para el solado, ya que coincide con las horas de trabajo habituales. Una mezcla preparada en las primeras horas de la mañana puede así ser utilizada durante todo el día de trabajo, eliminando la necesidad de preparar mezclas recientes al menos dos veces al día como lo era con composiciones de acuerdo con el estado conocido de la técnica.

Los sistemas de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención secan inmediatamente después de su aplicación sin reacción química. La reacción química que conduce al curado, es decir, la reacción entre los grupos ácido de **A** o **A2** y los grupos epóxido de **B** es aparentemente lenta en comparación con la reacción de curado de resinas epoxídicas con aminas y tarda varios días hasta completarse. Este lento curado también explica aparentemente el prolongado tiempo de vida útil de al menos 6 horas de los sistemas de resinas epoxídicas de acuerdo con la invención.

Este prolongado tiempo de vida útil es particularmente favorable para la aplicación de los sistemas de resinas epoxídicas de acuerdo con la invención en calidad de imprimaciones para hormigón en estado plástico, y para otras aplicaciones en la construcción. Tal como se ha explicado más arriba, tanto la retención incrementada de agua como la adherencia mejorada a capas de revestimiento subsiguientes son particularmente útiles en el revestimiento de hormigón en estado plástico. Subsiguientes revestimientos para el solado, especialmente el solado industrial, se realizan frecuentemente con sistemas de resina epoxídica bicomponentes que en su mayor parte están pigmentados y cargados, y comprenden también cuarzo molido para aumentar la aspereza de la superficie del solado. Sin embargo, la mejora en adherencia también es una ventaja en el revestimiento de otros sustratos minerales y de metales base.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos que no pretenden ser limitantes. Todas las cantidades con la unidad "%" (concentraciones) en los ejemplos y la memoria descriptiva son fracciones en masa (cg/g) si no se especifica de otro modo. La palabra "específico" designa una amplia cantidad física de una sustancia o mezcla de sustancias, dividida por su masa.

Ejemplo 1: Preparación del Aducto D1

1.1 Resina Epoxídica E1

Una mezcla de 380 g ($n_{EP} = 2,0$ mol) de una resina epoxídica comercial basada en bisfenol A-diglicidil-éter con un contenido específico en grupos epóxido de 5,26 mol/kg ("EP1"; "peso equivalente epoxi EEW (siglas en inglés)" de 190 g/mol), 194 g de bisfenol A (0,85 mol) y 108 g ($n_{EP} = 0,31$ mol) de una resina epoxídica comercial ("EP3", ®Cardolite NC-514, suministrador Cardanol Co., contenido específico en grupos epóxido de 2,86 mol/kg; "peso equivalente epoxi" de aprox. 350 g/mol) se calentó bajo agitación hasta 120 °C. Se añadieron 1,2 g de trifetilfosfina en calidad de catalizador, tras lo cual se inició una reacción exotérmica. La mezcla de reacción se mantuvo a 140 °C hasta que el contenido específico en grupos epóxido en la mezcla se encontraba entre 1,0 mol/kg y 1,05 mol/kg (EEW entre 950 g/mol y 1000 g/mol). La resina epoxídica E1 resultante tenía un índice de Staudinger J_0 de 10,2 cm³/g. La mezcla se enfrió luego hasta 115 °C y se diluyó mediante la adición de metoxipropanol hasta una fracción en masa de sólidos de 80 %. La fracción en masa de sólidos se determinó como generalmente hecha como la relación del residuo seco de una muestra secada a 125 °C durante una hora y la masa de la muestra antes del secado.

1.2 Componente ácido fosforoso P1

Se preparó un aducto P1 de ácido fosfórico y resina epoxídica en un proceso en tres etapas, en donde en la primera etapa se preparó una mezcla de 102 g de isopropanol y 190 g ($n_{EP} = 1,0$ mol) de la resina epoxídica EP 1 (véase 1.1) en un reactor agitado adecuado. n_{EP} representa la cantidad de sustancia de grupos epóxido. En un segundo recipiente, como una segunda etapa, una mezcla de 26 g (0,2 mol) de ácido fosfórico (disolución acuosa concentrada al 75 %) y 30 g de isopropanol se calentaron hasta 50 °C. Bajo agitación a fondo, la mezcla de la etapa 1 se añadió a esta mezcla de la etapa 2 durante una hora, al tiempo que la temperatura se mantenía en 50 °C mediante enfriamiento temporal. Cuando se completó la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a 50 °C durante dos a tres horas más hasta alcanzar un contenido específico en grupos epóxido de menos de 0,1 mol/kg ("EEW" de más de 10.000 g/mol). Finalmente, se añadieron 11 g adicionales de isopropanol, y la mezcla de reacción se mantuvo a 80 °C hasta que el índice de acidez se mantenía constante. Se obtuvieron los siguientes datos analíticos:

fracción en masa de sólidos : aproximadamente 66%,

índice de Staudinger J_0 : 5,9 cm³/g
 índice de acidez : 97 mg/g.

1.3 Aducto D1

852 g de la resina epoxídica E1 del Ejemplo 1.1 y 435 g del componente ácido fosforoso P 1 del Ejemplo 1.2 se mezclaron y calentaron bajo agitación hasta 105 °C. Los disolventes se separaron mediante destilación a presión reducida hasta alcanzar una fracción en masa de sólidos de 80 %, dejando una masa altamente viscosa. La temperatura se mantuvo durante una hora más a 105 °C. El producto de reacción se analizó en cuanto a su índice de Staudinger J_0 (13,2 cm³/g) y su contenido de grupos epóxido que no habían reaccionado (virtualmente cero). El índice de acidez era 25 mg/g. El producto de reacción se enfrió luego hasta 100 °C y se añadieron 35 g de dimetiletanolamina y 750 g de agua desionizada, la mezcla resultante se homogeneizó durante una hora más a 70 °C. Después de retirar la camisa calefactora, la mezcla se diluyó adicionalmente mediante la adición de agua desionizada hasta alcanzar una fracción en masa de sólidos de 39 %.

Se prepararon de la misma manera aductos D2 a D4 adicionales, el tipo y las cantidades de precursores (materiales de partida) se listan a continuación:

Ejemplo 2: Preparación del Aducto D2

682 g de resina epoxídica E1 del Ejemplo 1.1 y 287 g de aducto de ácido fosforoso P1 del Ejemplo 1.2 se hicieron reaccionar de la misma manera que en el Ejemplo 1.3 para proporcionar un aducto con un índice de Staudinger de 13,2 cm³/g, un índice de acidez de 30 mg/g y un contenido en ácido fosforoso, basado en la masa de resina sólida, de 2,7 %. El producto de reacción se neutralizó igualmente y se diluyó mediante la adición de agua desionizada hasta una fracción en masa de sólidos de 39 %.

Ejemplo 3: Preparación del Aducto D3

3.1 Resina epoxídica E2

380 g de resina epoxídica EP1, 194 g de bisfenol A y 96 g de una resina diepoxídica basada en polipropilenglicol con un contenido específico en grupos epóxido de 3,13 mol/kg ("EEW" de aproximadamente 320 g/mol) se hicieron reaccionar como en el Ejemplo 1.1, para formar 670 g de una resina epoxídica E2 con un contenido específico de grupos epóxido de 1 mol/kg ("EEW" de aproximadamente 998 g/mol) y un índice de Staudinger de 9,9 cm³/g.

3.2 Aducto D3

682 g de resina epoxídica E2 del Ejemplo 3.1 y 240 g de componente ácido fosforoso P1 del Ejemplo 1.2 se mezclaron e hicieron reaccionar de la misma manera que en el Ejemplo 1.3. El aducto D3 resultante tenía un índice de Staudinger de 12,8 cm³/g, una concentración de fósforo en la resina pura de 2,4 % y un índice de acidez de 29 mg/g. El producto de reacción se neutralizó igualmente y se diluyó mediante la adición de agua desionizada hasta una fracción en masa de sólidos de 36,5 %.

Ejemplo 4: Preparación del Aducto D4

4.1 Resina Epoxídica E3

760 g de resina epoxídica EP1 (véase el Ejemplo 1.1) se hicieron reaccionar con 228 g de bisfenol A bajo las condiciones del Ejemplo 1.1. La resina epoxídica resultante (988 g) tenía un contenido específico de grupos epóxido de 2,11 mol/kg ("EEW" de aproximadamente 475 g/mol) y un índice de Staudinger de 5,1 cm³/g.

4.2 Componente ácido fosforoso P2

En la primera etapa, 48 g de isopropanol, 152 g ($n_{EP} = 0,8$ mol) de resina epoxídica EP 1 y 50 g ($n_{EP} = 0,2$ mol) de ®Cardura E 10P (Hexion Specialty Chemicals BV) se mezclaron en un reactor agitado adecuado. En la etapa 2, en un segundo recipiente, una mezcla de 39 g (0,3 mol) de ácido fosfórico (en forma de disolución acuosa concentrada al 75 %) y 25 g de isopropanol se calentó hasta 50 °C. Los dos productos se hicieron reaccionar de la misma manera a la descrita en el Ejemplo 1.2. Se obtuvieron los siguientes datos analíticos:

fracción en masa de sólidos : aproximadamente 80 %,
 índice de Staudinger J_0 : 5,4 cm³/g,
 índice de acidez : 156 mg/g

5 4.3 Aducto D4

988 g de resina epoxídica E3 del Ejemplo 4.1 y 290 g de componente ácido fosforoso P2 del Ejemplo 4.2 se mezclaron e hicieron reaccionar de la misma manera que en el Ejemplo 1.3. El aducto D4 resultante tenía un índice de Staudinger de 10,8 cm³/g, una concentración de fósforo en la resina pura de 2,8 %, y un índice de acidez de 38 mg/g. El producto de reacción se neutralizó igualmente y se diluyó mediante la adición de agua desionizada hasta una fracción en masa de sólidos de 33,1 %.

Ejemplo 5 Pinturas

15 Se prepararon pinturas L1 a L4 mezclando una dispersión acuosa de resina epoxídica B (@Beckopox EP 384w/53WAMP, Cytec Surface Specialties Germany GmbH & Co. KG, dispersión acuosa de una resina epoxídica basada en bisfenol A de tipo sólido 1, fracción en masa de sólidos de 53 %, dispersada en una mezcla de agua y metoxipropanol) con los aductos D1 a D4. La relación de la masa de sólidos en la dispersión de resina epoxídica B a la masa de sólidos en los aductos D1 a D4 era generalmente 4 (80/20). La composición de las pinturas L1 a L4 está listada en la Tabla 1.

Tabla 1 Composición de mezcla de pinturas (las cifras son masas de constituyentes en g si no se indica de otro modo) y propiedades

Pintura		L 1	L 2	L 3	L 4
	fracción en masa de sólidos, en %				
Aducto 1 (Ej. 1.3)	39	86,0			
Aducto 2 (Ej. 2)	39		86,0		
Aducto 3 (Ej. 3.2)	36,5			92,0	
Aducto 4 (Ej. 4.3)	33,1				101,0
Dispersión de resina epoxídica B	53	16,0	16,0	16,0	16,0
Agua desionizada		4,0	5,0	4,0	0,0
Masa total de mezcla de pinturas		106,0	107,0	112,0	117,0
Fracción en masa de sólidos en las mezclas de pinturas, en %		39,7	39,3	37,6	35,8
Viscosidad dinámica de las mezclas de pinturas, a 23 °C y 100 s ⁻¹ , en mPa·s		1180	1670	460	930

25 Estas mezclas de pinturas L1 a L4 y, para comparación, los propios aductos, se aplicaron a placas de vidrio con una rasqueta, con un espesor de película húmeda de 200 µm, y se secaron durante 24 horas a la temperatura ambiente (20 °C) y 50 % de humedad relativa.

30 Las muestras secadas se sometieron a ensayo en cuanto a la dureza del péndulo (60 µm de espesor de película seca) y la resistencia al agua de estas películas. La resistencia al agua se valoró a partir del aspecto de las películas después de inmersión en agua desionizada durante 5 horas y 24 horas, respectivamente, seguido de inspección visual de las placas de vidrio revestidas, utilizando la siguiente escala:

- 0 clara, ningún efecto visible
 35 1 ligeramente nebulosa, se vuelve clara de nuevo al cabo de 30 minutos
 2 nebulosa, se vuelve clara de nuevo al cabo de 45 minutos
 3 película nebulosa, con grietas diminutas, no se restablece
 4 película nebulosa, con grandes grietas
 40 5 película completamente desprendida

Se realizó un ensayo adicional ("pérdida de agua") en el que se preparó hormigón en estado plástico a partir de 700 g de un polvo de hormigón seco mezclado (No. 0 5401 6, Murexin AG, Wiener Neustadt, Austria) y 65 g de

agua, se mezcló bien y se aplicó en una capa de 10 mm en una tapa de bote en forma de un plato. Al cabo de cuatro horas de secado preliminar, la superficie expuesta de estos bloques de hormigón en estos platos se revistieron con una capa de 20 µm de las pinturas L1 a L4 y los aductos D1 a D4, para comparación, y su masa se determinó inmediatamente después del revestimiento y luego al cabo de un día, dos días y una semana de reposo a la temperatura ambiente (21 °C) a una humedad relativa de 50 %. Para comparación, otro de estos bloques se cubrió con una película de polietileno, de la manera habitual. En este caso, la pérdida de agua era de 0,6 % después de un día, de 1,0 % después de dos días y de 2,9 % después de una semana. Huelga decir que la etapa adicional de recubrimiento con una película se vuelve innecesaria si se aplica la pintura de imprimación de acuerdo con esta invención. Los resultados de estos ensayos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2 Resultado de ensayo para pinturas

Pintura	L 1	L 2	L 3	L 4	D 1	D 2	D 3	D 4
Dureza del péndulo (König, DIN EN ISO 1522), tiempo en segundos al cabo de:								
1 día	47	49	55	56	25	29	36	37
2 días	69	71	79	82	28	35	38	44
1 semana	80	84	94	98	28	35	43	44
2 semanas	84	86	97	99	30	35	44	46
4 semanas	86	86	98	101	30	36	44	47
Resistencia al agua al cabo de								
5 horas	1	1	1	1	2	2	3	2
24 horas	2	2	3	2	5	5	5	5
Pérdida de agua, medida como pérdida de peso en %								
1 día	0,30	0,50	0,70	0,50	2,50	2,90	3,10	2,40
2 días	0,60	0,80	1,10	0,90	4,30	4,90	5,40	4,10
7 días	2,20	2,70	3,30	2,90	6,10	6,10	6,20	5,70

Estos ensayos demuestran claramente que ha tenido lugar una reacción entre la resina epoxídica de la dispersión y los aductos D1 a D4. Esto se puede observar en el aumento de la dureza del péndulo, en la resistencia al agua y, en particular, en el ensayo de retención de agua, medida como pérdida de peso.

Se han obtenido resultados similares con una pintura L5 utilizando un aducto D5 preparado a partir de la resina epoxídica E1 y un componente ácido S1 preparado a partir de ácido difenildisulfónico y resina epoxídica EP1 de acuerdo con el Ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

- 1.- Composiciones de revestimiento bicomponentes que comprenden resinas epoxídicas **B** que tienen al menos un grupo epóxido por molécula y aductos **A** de resinas epoxídicas **A1** que tienen al menos un grupo epóxido por molécula y de ácidos multifuncionales **A2** que tienen al menos dos grupos hidrógeno de carácter ácido por molécula, en donde los ácidos multifuncionales **A2** son productos de adición de compuestos epoxi-funcionales **A21** que tienen al menos un grupo epóxido por molécula, y ácidos **A22** seleccionados del grupo que consiste en ácidos inorgánicos derivados de fósforo o de azufre, y de ácidos orgánicos derivados de fósforo o de azufre.
- 2.- La composición de revestimiento bicomponente de la reivindicación 1, en donde los ácidos multifuncionales **A2** tienen grupos ácido basados en fósforo.
- 3.- La composición de revestimiento bicomponente de la reivindicación 1, en donde los ácidos **A22** se seleccionan del grupo que consiste en ácidos inorgánicos derivados de fósforo y de ácidos orgánicos derivados de fósforo.
4. La composición de revestimiento bicomponente de la reivindicación 1, en donde los ácidos multifuncionales **A2** son productos de adición de ácido fosfórico y compuestos epoxi-funcionales **A21** que tienen al menos un grupo epóxido por molécula.
5. La composición de revestimiento bicomponente de la reivindicación 1, en donde los aductos **A** tienen un índice de Staudinger, medido de acuerdo con la norma DIN 1342, parte 2.4, en dimetilformamida como disolvente, de 8 cm³/g a 20 cm³/g.
6. La composición de revestimiento bicomponente de la reivindicación 1, en donde la relación en masa de las resinas epoxídicas **B** a los aductos **A** es de 9:1 a 1:1.
- 7.- Un procedimiento para preparar las composiciones de revestimiento bicomponentes de la reivindicación 1, que comprende las etapas de
- cargar una disolución de una resina epoxídica **A1** en un disolvente orgánico miscible en agua,
 - añadir a ello un producto de adición **A2** de un compuesto epoxi-funcional **A21** que tiene al menos un grupo epóxido por molécula y un ácido **A22**,
 - hacer reaccionar la mezcla hasta que se consuman los grupos epóxido, para formar un aducto **A**,
 - mezclar el aducto **A** para formar una resina epoxídica **B**.
- 8.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el aducto **A** se neutraliza con una amina terciaria y luego se dispersa en agua, y después se mezcla con una dispersión acuosa de una resina epoxídica **B**.
- 9.- Un método de uso de la composición de revestimiento bicomponente de la reivindicación 1, que comprende aplicar la composición de revestimiento a un sustrato seleccionado del grupo que consiste en hormigón en estado plástico, yeso, piedra, madera, tableros de partículas y metales base.
- 10.- El método de la reivindicación 9, en el que la composición de revestimiento se aplica a hormigón en estado plástico antes del comienzo del fraguado hidráulico.