



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 120**

51 Int. Cl.:  
**C08G 59/18** (2006.01)  
**C08G 59/56** (2006.01)  
**C08L 63/00** (2006.01)  
**C09D 163/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **06012239 .7**  
86 Fecha de presentación : **14.06.2006**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1736495**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2006**

54 Título: **Agente endurecedor para masas de revestimiento (IV).**

30 Prioridad: **23.06.2005 DE 105 29 146**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2008**

73 Titular/es: **Cognis IP Management GmbH**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es: **Sabbadini, Giorgio;**  
**Roloff, Thorsten;**  
**Birnbrich, Paul y**  
**Thomas, Hans-Josef**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 299 120 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

Agente endurecedor para masas de revestimiento (IV).

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a masas de revestimiento con tendencia reducida a la retracción. Estas masas de revestimiento se pueden obtener a través de reacción de resinas epóxido y agentes de endurecimiento especiales de acuerdo con la invención, en las que estos agentes de endurecimiento se pueden obtener haciendo reaccionar una mezcla de óxido de polialquileno epoxidado, un compuesto hidroxil aromático epoxidado y un compuesto hidroxil aromático para obtener un primer producto intermedio, a continuación se hace reaccionar este producto intermedio con una poliamina para obtener un segundo producto intermedio y finalmente se hace reaccionar éste con ácidos de Lewis especiales.

**Estado de la técnica**

El documento US-A-4.608.405 describe *agentes de endurecimiento para resinas epóxido*. Estos agentes de endurecimiento se producen de la siguiente manera: se hacen reaccionar un primer compuesto intermedio, un compuesto diepóxido (a), que se obtiene a través de reacción de diglicidiléteres, fenoles bibásicos, diglicidiléteres de dihidroxipoliéteres alifáticos y fenoles bibásicos con una poliamina (b), que contiene grupos amino primarios para obtener un segundo compuesto intermedio, en el que se aplica la salvedad de que se hacen reaccionar *prácticamente todos* los grupos epóxidos presentes en (a) de una manera *prácticamente* cuantitativa con la poliamina (b). A continuación se hace reaccionar el segundo compuesto intermedio obtenido con un compuesto (c) del grupo de los monoepóxidos o ácidos monocarboxílicos, en el que se aplica la salvedad de que *al menos todos* los grupos amino primarios de las poliaminas (b) se hacen reaccionar con los compuestos (c), en el que se obtiene un tercer compuesto intermedio, que se transfiere finalmente a través de la adición de ácido volátil como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico a un compuesto iónico. Este último compuesto iónico mencionado representa, de acuerdo con la publicación US-A-4.608.405, un agente de endurecimiento para sistemas de resina epóxido a base de agua. El documento WP 93/21250 describe un procedimiento para la producción de *emulsiones acuosas de agentes de endurecimiento de resina epóxido*, que contienen grupos amino libres. Estos agentes de endurecimiento de resina epóxido son, por su parte, aductos de compuestos que contienen resinas epóxido y grupos amino.

El documento EP-A-253.405 describe masas que contienen resinas epóxido catiónicas. Estas resinas se preparan haciendo reaccionar un componente (a), que contiene un diglicidiléter de un poliol y un diglicidiléter de un fenol bibásico con un fenol bibásico (b) y, dado el caso, un agente de terminación (c), resultando una resina epóxido con anillos de oxirano terminales. Estos anillos de oxirano terminales se transfieren entonces a grupos catiónicos, haciéndolos reaccionar con nucleófilos y añadiendo durante el proceso un ácido orgánico y agua.

El documento EP-A-1.518.875 describe agentes de endurecimiento para sistemas de resina epóxido a base de agua, en los que estos agentes de endurecimiento se pueden obtener haciendo reaccionar una mezcla de (a) al menos un óxido de polialquileno epoxidado, seleccionado a partir del grupo de los óxidos de polietileno epoxidados, de los óxidos de polipropileno epoxidados y de los óxidos de polietileno propileno, (b) al menos un compuesto hidroxil aromático epoxidado, seleccionado a partir del grupo de los epóxidos de bisfenol-A y de los epóxidos de bisfenol-F y (c) al menos un compuesto hidroxil aromático, seleccionado a partir del grupo de bisfenol-A y bisfenol-F para obtener un producto intermedio y a continuación se hace reaccionar este producto intermedio con una poliamina (E).

**Descripción de la invención**

El cometido de la presente invención era preparar agentes de endurecimiento para sistemas de resina epóxido a base de agua, en cuya aplicación en la reacción con resinas epóxido se obtienen masas de revestimiento o bien recubrimientos, que se caracterizan por un tiempo de procesamiento comparativamente largo, el llamado tiempo de conservación en el envase. En este caso, debería poder reconocerse el final del tiempo de procesamiento en una subida clara de la viscosidad de la mezcla. Además, estos agentes de endurecimiento deberían tener la propiedad de ser autoemulsionantes en agua. Otro cometido de la invención era que estos agentes de endurecimiento deberían poder emulsionarse en resinas epóxido líquidas añadidas a agua o bien a sistemas acuosos. Otro cometido era poner a disposición agentes de endurecimiento para sistemas de resina epóxido a base de agua, en cuya aplicación en la reacción con resinas epóxido se obtienen masas de revestimiento o bien recubrimientos, que se caracterizan por una tendencia a la retracción especialmente reducida. Otro cometido era preparar agentes de endurecimiento para sistemas de resina epóxido a base de agua, que muestran, después de un tiempo corto de endurecimiento, un desarrollo claro de la dureza.

De una manera sorprendente, se ha encontrado ahora que las masas de revestimiento, que se pueden obtener a través de reacción de resinas epóxido y agentes de endurecimiento especiales, en los que estos agentes de endurecimiento se pueden obtener haciendo reaccionar una mezcla de óxidos de polialquileno epoxidados, de compuestos hidroxil aromáticos epoxidados y de compuestos hidroxil aromáticos para obtener un primer producto intermedio, a continuación se hace reaccionar este producto intermedio con poliamina para obtener un segundo producto intermedio y finalmente se hace reaccionar éste con ácidos especiales de Lewis, cumplen estos requerimientos de una manera excelente.

## ES 2 299 120 T3

Objeto de la invención son en primer lugar agentes de endurecimiento para sistemas de resina epóxido a base de agua, en los que estos agentes de endurecimiento se pueden obtener haciendo reaccionar una mezcla de

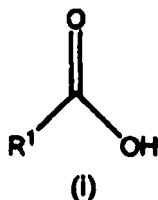
(A) al menos un óxido de polialquileno epoxidado, seleccionado a partir del grupo de los óxidos de polietileno epoxidados, de los óxidos de polipropileno epoxidados y de los óxidos de polietileno propileno,

(B) al menos un compuesto hidroxí aromático epoxidado, seleccionado a partir del grupo de los epóxidos de bisfenol A y de los epóxidos de bisfenol F y

(C) al menos un compuesto hidroxí aromático, seleccionado a partir del grupo de bisfenol-A y bisfenol-F

para obtener un primer producto intermedio (Z1), a continuación se hace reaccionar este producto intermedio (Z1) con una poliamina (E), en la que esta poliamina contiene al menos dos grupos amino primarios por molécula, para obtener un segundo producto intermedio (Z2) y se hace reaccionar este producto intermedio (Z2) finalmente con al menos un compuesto (F), con la salvedad de que los compuestos (F) son seleccionados a partir del grupo de los ácidos Lewis, en el que se excluyen como compuestos (F)

- sustancias de la fórmula general (i)



en la que el resto  $R^1$  significa un resto alquilo saturado con 1 a 22 átomos de carbono, que puede ser lineal o ramificado, y que puede llevar, si se desea, en posición alfa con respecto al átomo de carbono de carbonilo un grupo amino o grupo OH como sustituyentes, o un grupo  $C_6H_5$ ,

- ácidos carboxílicos orgánicos alfa-beta-insaturados y
- dióxido de carbono,

y con la salvedad adicional de que se añade al menos 0,1% y como máximo 30% de los compuestos (F) con respecto al producto intermedio (Z2).

Por ácidos de Lewis se entienden en el marco de la presente invención aceptores de parejas de electrones que siguen el uso lingüístico habitual del técnico, es decir, moléculas o iones con configuraciones de electrones incompletas (ver, por ejemplo, Römpps Chemie-Lexikon, 7ª edición, Stuttgart 1973, página 1964). Evidentemente se incluyen ácidos de Brönstedt (en la medida en que los ácidos de Brönstedt de estructura especial, como se representa anteriormente, no estén excluido de una manera explícita como compuestos (F), es decir, sustancias, que emiten protones, como caso especial de ácidos de Lewis y, por lo tanto, se incorporan en el concepto general de los ácidos de Lewis.

Por lo que se refiere a las propiedades muy excelentes de los agentes de endurecimiento de acuerdo con la invención, se hace referencia especialmente a que los tiempos de procesamiento (tiempos de conservación en el envase) de lacas claras, que son accesibles cuando se emplean los agentes de endurecimiento de acuerdo con la invención, son excelentes. Con recetas de laca clara a base de los agentes de endurecimiento de acuerdo con la invención según la Tabla 1 de la parte de los ejemplos de la presente solicitud, es posible sin problemas una aplicación de laca clara todavía después de 54 minutos, obteniendo una laca clara, transparente incolora. El final del tiempo de procesamiento (tiempo de conservación en el envase) se caracteriza por una subida clara de la viscosidad de la mezcla y se puede reconocer fácilmente en que la viscosidad se incrementa más de 3 veces con respecto a la viscosidad de partida.

Otro objeto de la invención es la utilización de los agentes de endurecimiento de acuerdo con la invención para la preparación de lacas claras, masas de revestimiento y similares.

Compuestos (A)

Por *óxidos de polietileno epoxidados* se entienden en el marco de la invención compuestos que se pueden obtener transfiriendo los dos grupos-OH terminales de óxido de polietileno a grupos oxirano, por ejemplo a través de la reacción con epiclorhidrina. El óxido de polietileno empleado puede presentar en este caso un peso medio molecular en el intervalo de 80 a 3000; se puede preparar, por ejemplo, endureciendo la polimerización del óxido de etileno sobre un alquilenodiol con C2-C18 de la manera conocida por el técnico.

## ES 2 299 120 T3

5 Por *óxidos de polipropileno epoxidados* se entienden en el marco de la invención compuestos que se pueden obtener transfiriendo los dos grupos OH terminales de óxido de polipropileno en grupos oxirano, por ejemplo a través de reacción con epiclorhidrina. El óxido de polipropileno empleado puede presentar en este caso un peso molecular en el intervalo de 110 a 3000; se puede preparar endureciendo la polimerización del óxido de propileno en un alquilenodiol con C2-C18 de la manera conocida por el técnico.

10 Por óxidos de polietileno propileno se entienden en el marco de la invención compuestos que se pueden obtener transfiriendo los dos grupos-OH terminales de óxido de polietileno propileno en grupos oxirano, por ejemplo a través de reacción con epiclorhidrina. El óxido de polietileno propileno empleado puede presentar en este caso un peso molecular en el intervalo de 80 a 3000. Por óxido de polietileno propileno se entienden compuestos que se pueden obtener a través de copolimerización de óxido de etileno y óxido de propileno, en la que la polimerización de los dos reactivos se puede realizar al mismo tiempo o por bloques, siendo iniciada la polimerización del óxido de propileno y/o del óxido de etileno sobre un alquileno diol con C2-C18 de la manera conocida por el técnico.

15 Los compuestos (A) se pueden emplear de forma individual o en mezcla entre sí.

### Compuestos (B)

20 Por *epóxidos de bisfenol-A* se entienden en el marco de la invención, como es habitual generalmente, compuestos que se pueden obtener haciendo reaccionar bisfenol-A con epiclorhidrina y/o polimerizándola a través de la reacción siguiente con bisfenol A. Estos compuestos se conocen, por lo tanto, también bajo la designación diglicidiléter de bisfenol-A o, en general, como resinas epóxido. Productos habituales en el comercio son Epicote 828, 1001, 1002, 1003, 1004, etc. de la Firma Shell.

25 Los pesos moleculares medios de los epóxidos de bisfenol-A empleados se encuentran de una manera preferida en el intervalo de 300 a 3000.

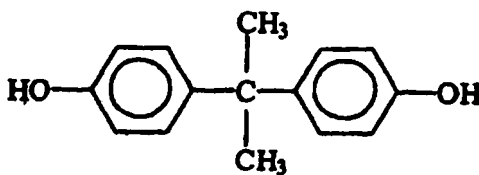
30 Por *epóxidos de bisfenol-F* se entienden en el marco de la invención, en general, habitualmente compuestos, que se pueden obtener haciendo reaccionar bisfenol-F con epiclorhidrina y/o mediante polimerización a través de reacción siguiente con bisfenol F. Estos compuestos se conocen, por lo tanto, también bajo la designación diglicidiléter de bisfenol-F o, en general, como resinas epóxido de bisfenol F.

Los pesos moleculares de los epóxidos de bisfenol F se encuentran con preferencia en el intervalo de 70 a 3000.

35 Los compuestos (B) se pueden emplear individualmente o mezclados entre sí.

### Compuestos (C)

40 *Bisfenol-A* es conocido por el técnico competente y se caracteriza por la fórmula siguiente:



50 Bisfenol-A

*Bisfenol-F* es conocido de la misma manera por el técnico.

55 Los compuestos (C) se pueden emplear de forma individual o mezclados entre sí.

### Compuestos (D)

60 En una forma de realización, para la preparación del producto intermedio (Z1), que se hace reaccionar a continuación con las poliaminas (E) para obtener el producto intermedio (Z2), además de los compuestos (A), (B) y (C), se emplean adicionalmente los compuestos (D). En los compuestos (D) se trata de compuestos del grupo de los triglicidiléteres de trioles y de los diglicidiléteres de dioles. Como ejemplo de dioles y trioles adecuados, en los que se basan los compuestos (D), se mencionan: etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, 1,2-propilenoglicol, 1,3-propilenoglicol, 1,4-butilenoglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, 1,2,6-hexanotriol, glicerina y trimetilol propano.

65

Los compuestos (D) se pueden emplear de forma individual o mezclados entre sí.

## ES 2 299 120 T3

Para mayor claridad, se establece lo siguiente: de acuerdo con ello, otro objeto de la invención son agentes de endurecimiento para sistemas de resina epóxido a base de agua, en los que estos agentes de endurecimiento se pueden obtener haciendo reaccionar

- 5 (A) al menos un óxido de polialquileno epoxidado, seleccionado a partir del grupo de los óxidos de polietileno epoxidados, de los óxidos de polipropileno epoxidados y de los óxidos de polietileno propileno,
- (B) al menos un compuesto hidroxil aromático epoxidado, seleccionado a partir del grupo de los epóxidos de bisfenol A y de los epóxidos de bisfenol F y
- 10 (C) al menos un compuesto hidroxil aromático, seleccionado a partir del grupo de bisfenol-A y bisfenol-F,
- (D) al menos un compuesto, seleccionado a partir del grupo de los triglicidiléteres de trioles y de los diglicidiléteres de dioles

15 para obtener un primer producto intermedio (Z1), a continuación se hace reaccionar este producto intermedio (Z1) con una poliamina (E) para obtener un segundo producto intermedio (Z2), y se hace reaccionar este producto intermedio (Z2) con al menos un compuesto (F), con la salvedad de que los compuestos (F) son seleccionados a partir del grupo de los ácidos de Lewis (aceptores de parejas de electrones) y con la salvedad adicional de que se añade al menos 0,1% y como máximo 30% de los compuestos (F) con respecto al producto intermedio (Z2).

### Compuestos (E)

Por las poliaminas (E) se entienden en el marco de la presente invención aminas, que contienen al menos dos grupos amino primarios por molécula. Opcionalmente pueden estar contenidos otros grupos amino adicionales. Como compuestos (E) se pueden emplear di y poliaminas alifáticas, aromáticas, alifático-aromáticas, cicloalifáticas y heterocíclicas.

Ejemplos de poliaminas (E) adecuadas son: aminas de polietileno (diamina de etileno, triamina de dietileno, tetramina de trietileno, pentamina de tetraetileno, etc.), 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,3-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 3,3,5-trimetil-1,6-hexanodiamina, 3,5,5-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, bis(3-aminopropil)amina, N,N'-bis(3-aminopropil)-1,2-etanodiamina, N-(3-aminopropil)-1,2-etanodiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, las diaminas de óxido de poli(alquileno) y triaminas (como, por ejemplo, Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-4000, Jeffamine T-403, Jeffamine EDR-148, Jeffamine EDR-192, Jeffamine C-346, Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900, Jeffamine ED-2001), meta-xililendiamina, fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, toluendiamina, isoforondiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, la mezcla de las aminas policiclohexil-aromáticas) enlazadas a través de un puente de metileno (conocidas también como MBPCAA) y poliaminoamidas. Son especialmente preferidas aminas de polietileno, especialmente triamina de dietileno.

Los compuestos (E) se pueden emplear de forma individual o mezclados entre sí. En una forma de realización, se pueden emplear compuestos (E) en combinación con aminas (E\*). En este caso, se aplica que en las aminas (E\*) se trata de aminas, que no caen en la definición de las aminas (E) mencionada anteriormente. Ejemplos de tales aminas (E\*) son, por ejemplo, aminas con un solo grupo amino primario por molécula, por ejemplo ciclohexilamina, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, anilina, Jeffamin M 2070, Jeffamin M 600, etanolamina.

Si se emplean mezclas de (E) y (E\*), la porción de (E) en estas mezclas es al menos 10% en peso, de una manera preferida al menos 40% en peso, y especialmente al menos 60% en peso. En una forma de realización preferida, se emplean uno o varios compuestos (E), pero ningún compuesto (E\*).

### Compuestos (F)

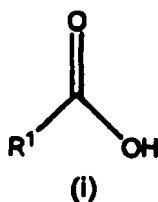
Por ácidos de Lewis se entienden en el marco de la presente invención aceptores de parejas de electrones que siguen el uso lingüístico habitual del técnico, es decir, moléculas o iones con configuraciones de electrones incompletas (ver, por ejemplo, Römpfs Chemie-Lexikon, 7ª edición, Stuttgart 1973, página 1964). Evidentemente se incluyen ácidos de Brönstedt (en la medida en que los ácidos de Brönstedt de estructura especial, como se representa anteriormente, no estén excluido de una manera explícita como compuestos (F), es decir, sustancias, que emiten protones, como caso especial de ácidos de Lewis y, por lo tanto, se incorporan en el concepto general de los ácidos de Lewis).

Como se ha establecido de la misma manera ya expresamente, se excluyen explícitamente como compuestos (F)

65

## ES 2 299 120 T3

- sustancias de la fórmula general (i)



en la que el resto R<sup>1</sup> significa un resto alquilo saturado con 1 a 22 átomos de carbono, que puede ser lineal o ramificado, y que puede llevar, si se desea, en posición alfa con respecto al átomo de carbono de carbonilo un grupo amino o grupo OH como sustituyentes, o un grupo C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

- ácidos carboxílicos orgánicos alfa-beta-insaturados y
- dióxido de carbono.

20 Por ácidos carboxílicos orgánicos alfa-beta-insaturados se entienden aquellos ácidos carboxílicos orgánicos, que presentan en la proximidad inmediata del grupo carboxílico un enlace doble C=C olefínico, a partir de lo cual se deduce sin más que, por ejemplo, el ácido acrílico y el ácido metacrílico no caen dentro de la definición de los compuestos (F) en el sentido de la presente invención.

25 Ejemplos de ácidos de Lewis (F) especiales en el sentido de la presente invención son sales, como por ejemplo sulfato de cobre I, fluoruro de cobre I, cloruro de cobre I, bromuro de cobre I, yoduro de cobre I, acetato de cobre I, borato de cobre I, nitrato de cobre I, carbonato de cobre I, sulfato de cobre II, fluoruro de cobre II, cloruro de cobre II, bromuro de cobre II, yoduro de cobre II, acetato de cobre II, borato de cobre II, nitrato de cobre II, carbonato de cobre II, sulfato de magnesio II, fluoruro de magnesio II, cloruro de magnesio II, bromuro de magnesio II, yoduro de magnesio II, acetato de magnesio II, borato de magnesio II, nitrato de magnesio II, carbonato de magnesio II, sulfato de magnesio III, fluoruro de magnesio III, cloruro de magnesio III, bromuro de magnesio III, yoduro de magnesio III, acetato de magnesio III, borato de magnesio III, nitrato de magnesio III, carbonato de magnesio III, sulfato de cinc II, fluoruro de cinc II, cloruro de cinc II, bromuro de cinc II, yoduro de cinc II, acetato de cinc II, borato de cinc II, nitrato de cinc II, carbonato de cinc II, sulfato de hierro II, fluoruro de hierro II, cloruro de hierro II, bromuro de hierro II, yoduro de hierro II, acetato de hierro II, borato de hierro II, nitrato de hierro II, carbonato de hierro II, sulfato de hierro III, fluoruro de hierro III, cloruro de hierro III, bromuro de hierro III, yoduro de hierro III, acetato de hierro III, borato de hierro III, nitrato de hierro III, carbonato de hierro III, sulfato de aluminio III, fluoruro de aluminio III, cloruro de aluminio III, bromuro de aluminio III, yoduro de aluminio III, acetato de aluminio III, borato de aluminio III, nitrato de aluminio III, carbonato de aluminio III, además de ácido bórico y éster de ácido bórico. El ácido bórico es muy especialmente preferido como compuesto (F).

### Preparación del producto intermedio (Z1)

45 En una forma de realización, se emplean en la preparación del producto intermedio (Z1) los compuestos (A) y (B) en una relación molar de 0,1 : 1 a 5 : 1.

50 En una forma de realización, en la preparación del producto intermedio (Z1) se emplea una relación molar de la suma de los compuestos (A) y (B) (estos compuestos contienen en cada caso dos grupos oxirano por molécula) con respecto al compuesto C (este compuesto contiene dos grupos-OH por molécula) en el intervalo de 1,1 : 1 a 10 : 1. Esto es equivalente a que se ajusta la relación de equivalentes de anillos de oxirano en la suma de los compuestos (A) y (B) con respecto a átomos de hidrógeno reactivos del compuesto (C) en un valor en el intervalo de 1,1 : 1 a 10 : 1.

55 En otra forma de realización, a saber, en los casos en los que en el curso de la producción del producto intermedio (Z2) se emplea también al menos un compuesto (D), se ajusta en la producción del producto intermedio (Z1) una relación molar de la suma de los compuestos (A), (B), y (C) (estos compuestos contienen en cada caso dos grupos oxirano por molécula) con respecto al compuesto C (este compuesto contiene dos grupos OH por molécula) en el intervalo de 1,1 : 1, 0 a 10,0 : 1,0. esto es equivalente a que se ajusta la relación de equivalentes de anillos de oxirano en la suma de los compuestos (A), (B) y (D) con respecto a átomos de hidrógeno reactivos del compuesto (C) en un valor en el intervalo de 1,1 : 1 a 10 : 1.

60 A este respecto se da para mayor claridad la siguiente explicación: la expresión “relación de equivalente” es conocida por el técnico. La idea básica que subyace detrás del concepto de equivalente es que para cada sustancia implicada en una reacción se contemplan los grupos reactivos implicados en la reacción pretendida. A través de la indicación de una relación de equivalentes se expresa entonces en qué relación numérica se encuentran la totalidad de los grupos reactivos de los compuestos (x) e (y) empleados entre sí. A este respecto, hay que indicar que por un grupo reactivo se entiende el grupo mínimo posible apto para la reacción -por lo tanto, el concepto de grupo reactivo no es equivalente al concepto de grupo funcional. En el caso de compuestos de ácido H, esto significa, en efecto, que

## ES 2 299 120 T3

los grupos OH o los grupos NH representan tales grupos reactivos, pero no grupos NH<sub>2</sub>, en los que dos átomos de H reactivos se asientan en el mismo átomo de nitrógeno. Aquí se contemplan de una manera más conveniente dentro del grupo funcional NH<sub>2</sub> los dos átomos de hidrógeno como grupo reactivo. De manera que el grupo funcional NH<sub>2</sub> presenta dos grupos reactivos, a saber, los átomos de hidrógeno.

5

En una forma de realización, se realizó la preparación del producto intermedio (Z1) en presencia de un catalizador, especialmente trifetilfosfina o yoduro de etiltrifetilfosfonio. En este caso, la cantidad del catalizador era aproximadamente 0,01 a 1,0% en peso, con respecto a la cantidad total de los compuestos (A), (B) y (C). El índice de epóxido (%EpO) del producto intermedio estaba de una manera preferida por debajo de 10n% EpO, especialmente por debajo de <5% EpO. La definición del índice de epóxido y los detalles de la determinación analítica se pueden deducir de la parte de los ejemplos de esta solicitud.

10

### *Preparación del producto intermedio (Z2)*

Para la preparación del producto intermedio (Z2) se hizo reaccionar, como ya se ha dicho, el producto intermedio (Z1) con una poliamina (E).

15

En una forma de realización, el producto intermedio (Z1) y la poliamina (E) se emplean en cantidades tales que la relación de equivalentes de los átomos de H reactivos en los átomos de amino nitrógeno de (E) con respecto a los grupos oxirano en la composición intermedia (Z1) está en el intervalo de 4 : 1 a 100 : 1.

20

La reacción del producto intermedio (Z1) con la poliamina se realiza de una manera preferida de tal forma que la poliamina se coloca en exceso, de modo que se asegura que se hace reaccionar esencialmente 1 molécula de la poliamina, con preferencia dietilenotriamina, en cada caso con uno de los grupos epóxido del compuesto intermedio (Z1). El exceso de amina se puede eliminar por destilación, para mantener lo más bajo posible el contenido de amina libre.

25

### *Preparación del agente de endurecimiento de acuerdo con la invención*

Para la preparación del agente de endurecimiento de acuerdo con la invención se hizo reaccionar el producto intermedio (Z2) con al menos un compuesto (F) y, en concreto, con la salvedad de que se añadió al menos 0,1% y como máximo 30% de los compuestos (F) con respecto al producto intermedio (Z2).

30

En una forma de realización preferida, se aplica la salvedad de que se deja reaccionar al menos 1,0% y como máximo 10,0% de los grupos amina primarios presentes en el producto intermedio (Z2).

35

En otra forma de realización preferida, se aplica la salvedad de que se deja reaccionar al menos 1,0% y como máximo 10,0% de los grupos amina primarios presentes en el producto intermedio (Z2). En una forma de realización especialmente preferida, se aplica la salvedad de que se deja reaccionar al menos 1,5% y como máximo 7,5% de los grupos amina primarios presentes en el producto intermedio (Z2).

40

### *Preparación de las masas de revestimiento*

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de lacas claras, masas de revestimiento y similares, que se pueden obtener combinando y haciendo reaccionar los agentes de endurecimiento de acuerdo con la invención mencionados anteriormente en medio acuoso con agitación con compuestos epóxido (G).

45

En los compuestos epóxido (G) se trata de poliepóxidos, por término medio, con al menos dos grupos epóxido terminales o laterales por molécula. Estos compuestos epóxido pueden ser en este caso tanto saturados como también insaturados, así como alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y pueden presentar también grupos hidroxilo. Además, pueden contener aquellos substituyentes que no provocan, en las condiciones de mezcla y de reacción, ninguna reacción secundaria perturbadora, por ejemplo substituyentes de alquilo o de arilo, grupos éter y similares. De una manera preferida, en estos compuestos epóxido se trata de poliglicidiléteres a base de alcoholes polivalente, con preferencia bivalentes, fenoles, productos de hidrogenación de estos fenoles y/o novolacas (productos de reacción de fenoles mono o polivalentes con aldehídos, especialmente formaldehído en presencia de catalizadores ácidos). Los pesos de equivalentes de epóxido de estos compuestos de epóxido se encuentran de una manera preferida entre 160 y 3200, especialmente entre 170 y 830. El peso de equivalentes de epóxido de una sustancia se define en este caso como aquella cantidad de la sustancia (en gramos) que con tiene 1 mol de anillos de oxirano.

55

Como fenoles polivalentes se contemplan de una manera preferida los siguientes compuestos: resorcina, hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (Bisfenol A), mezclas de isómeros de dihidroxidifenilmetano (Bisfenol F), tetrabromobisfenol A, 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilo, 4,4'-dihidroxi-benzofenol, bis-(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, bis-(4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxifenil)-éter, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, etc. así como los productos de cloración y de bromación de los compuestos mencionados anteriormente: bisfenol A es en este caso muy especialmente preferido.

65

También los poliglicidiléteres de alcoholes polivalentes son adecuados como compuestos (G). Como ejemplos de tales alcoholes polivalentes se mencionan etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, po-

lioxypropileno glicoles (n = 1 -20), 1,3-propilenoglicol, 1,4-butilenoglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerina y bis-(4-hidroxiciclohexilo)-2,2-propano.

5 También se pueden utilizar poliglicidiléteres de ácidos policarboxílicos como compuestos (G), que se obtienen a través de la reacción de epiclorhidrina o compuestos epoxi similares con un ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, como ácido oxálico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 2,6-naftalindicarboxílico y ácidos linólicos dimerizados. Ejemplos de ellos son diglicidiléster del ácido adípico, diglicidiléster del ácido ftálico y diglicidiléster del ácido hexahidroftálico.

10 También se pueden utilizar mezclas de varios compuestos epóxido (G).

En la preparación de masas de revestimiento, en la que se hacen reaccionar, como se ha indicado anteriormente, los agentes de endurecimiento de acuerdo con la invención en medio acuoso con compuestos epóxido (G), se pueden emplear, por otra parte, adicionalmente aditivos y/o agentes auxiliares de la preparación conocidos por el técnico competente. Ejemplos de ellos son pigmentos, cemento, grava, ventiladores, desespumantes, agentes auxiliares dispersantes, agentes antisedimentación, aceleradores, aminas libres, aditivos de dispersión, mejoradores de la conductividad.

Con respecto al espesor de capa de las masas de revestimiento se aplica que los agentes de endurecimiento de acuerdo con la invención se pueden utilizar en masas de revestimiento para espesores de capa de 0,01 a 10 mm, con preferencia para espesores de capa de 0,01 a 3 mm.

Por lo demás, se aplica que la tendencia a la retracción extraordinariamente reducida, que se consigue a través de la utilización de los agentes de endurecimiento que se emplean de acuerdo con la invención, se puede intensificar todavía tendencialmente ajustando un contenido alto de pigmento.

25 Otro objeto de la invención son las masas endurecidas, que se pueden obtener haciendo reaccionar los agentes de endurecimiento de acuerdo con la invención mencionados anteriormente en medio acuoso con compuestos epóxido (G) y dejando que se endurezcan a continuación.

30 En una forma de realización, en las masas endurecidas se trata de recubrimientos de pavimentos. En una formas de realización preferida estos recubrimientos de pavimentos con un espesor de capa de más de 0,4 mm presentan una retracción longitudinal menor que 3% (medida a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%).

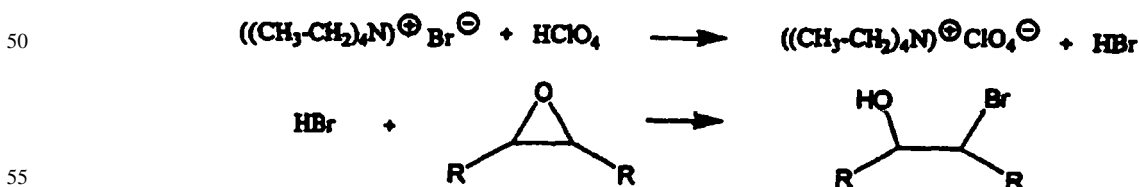
### Ejemplos

#### 35 Métodos de medición

##### Índice de epóxido (%EpO)

40 Para la caracterización del contenido de compuestos de grupos oxirano ("Grupos epóxido") se realizó una titulación de epóxido. El índice de epóxido (%EpO) obtenido de esta manera indica cuántos gramos de oxirano están contenidos en 100 gramos de una muestra.

45 La titulación se basa en el siguiente principio: Se toma una muestra de una solución con exceso de bromuro de tetraetilamonio, que contiene anillos de oxirano. A continuación se realiza la titulación de la mezcla con una solución de ácido perclórico en ácido acético, siendo liberada una cantidad equimolar de hidrógeno de bromo. El hidrógeno de bromo reacciona bajo la apertura del anillo con los anillos de oxirano y forma la bromhidrina correspondiente.



Como indicador se emplea un cristal violeta. La determinación presupone la ausencia de agua, bases y aminas.

60 Se pueden emplear los siguientes reactivos: (1) 0,1 N ácido perclórico (Fa. Merck) en ácido acético glacial; (2) bromuro de tetraetilamonio (Fa. Fluka) en forma de una solución de 100 g de bromuro de tetraetilamonio en 400 ml de ácido acético glacial; (3) cristal violeta (Fa. Merck); para la preparación de la solución de indicador, se disolvieron 0,2 g de cristal violeta en 100 ml de ácido acético.

65 **Realización:** se colocaron de 0,2 a 0,5 g de la muestra, que contenía anillos de oxirano, en un matraz de Erlenmeyer. Se disolvió la muestra en 50 ml de acetona libre de agua. Luego se añadieron 10 ml de solución de bromuro de tetraetilamonio (ver arriba) y 3 gotas de solución de cristal violeta (ver arriba). La mezcla se tituló con una solución 0,1 N de ácido perclórico en ácido acético glacial. Se alcanzó el punto final tan pronto como se modificó el color de



## ES 2 299 120 T3

azul a verde. Antes de la realización de la titulación propiamente dicha, se realizó una prueba ciega (ésta no contenía ningún compuesto oxirano) para excluir los errores de medición.

*Evaluación:* El contenido de epóxido %EpO se calcula de la siguiente manera:

$$\%EpO = [(a - b) * 0,160] / E$$

a: = solución mililitro 0,1 n HClO<sub>4</sub>, que se necesita para la titulación

b: = solución mililitro 0,1 n HClO<sub>4</sub>, que se necesita para el ensayo ciego

E: = pesaje de la muestra en gramos.

### *Peso de equivalentes de epóxido (EEW)*

El peso de equivalentes de epóxido (EEW) se puede calcular a partir del índice de epóxido de la siguiente manera:

$$16 * 100 / \% EpO = EEW$$

La dimensión del EEW es g/eq.

### **Abreviaturas**

A continuación

- EEW significa el peso de equivalentes de epóxido (como se ha descrito anteriormente)
- MW significa el peso medio molecular.

### Ejemplo 1

Se mezclaron 44 g de poli(propilenoglicol)-diglicidiléter (EEW: 326, MW: 652) a temperatura ambiente con 46,2 g de diglicidiléter de bisfenol A (Chemrez E20 de la Fa. Cognis EEW: 194), 14,0 g de bisfenol A y 0,1 g de trifetilfosfina. La mezcla obtenida de esta manera se calentó a 160°C y se agitó a esta temperatura en el transcurso de aproximadamente 3 horas, hasta que el valor de epóxido era 3,85%. A continuación se refrigeró a 60°C y a esta temperatura se añadieron 121,4 g de dietilentriamina. Después de la atenuación de la exoterminia se calentó la mezcla de reacción de nuevo en el transcurso de 2 horas a 160°C. El exceso de dietilentriamina se destiló a vacío (hasta 200°C de temperatura de la cola y menos de 10 mbares), hasta que no se sobredestiló ya ninguna amina libre. La mezcla se refrigeró a continuación a 90°C y se mezcló con 89,7 g de agua con buena agitación. A continuación se añadieron con buena agitación 6,3 g de ZnCl<sub>2</sub> y se continuó la agitación en el transcurso de 15 minutos. Se obtuvieron 230,6 g de un líquido claro de color ámbar. Viscosidad (Brookfield, 10 Upm, 40°C); 3580 mPas.

### Ejemplo 2

Se mezclaron 44 g de poli(propilenoglicol)-diglicidiléter (EEW: 326, MW: 652) a temperatura ambiente con 46,2 g de diglicidiléter de bisfenol A (Chemrez E20 de la Fa. Cognis EEW: 194), 14,0 g de bisfenol A y 0,1 g de trifetilfosfina. La mezcla obtenida de esta manera se calentó a 160°C y se agitó a esta temperatura en el transcurso de aproximadamente 3 horas, hasta que el valor de epóxido era 3,85%. A continuación se refrigeró a 60°C y a esta temperatura se añadieron 121,4 g de dietilentriamina. Después de la atenuación de la exoterminia se calentó la mezcla de reacción de nuevo en el transcurso de 2 horas a 160°C. El exceso de dietilentriamina se destiló a vacío (hasta 200°C de temperatura de la cola y menos de 10 mbares), hasta que no se sobredestiló ya ninguna amina libre. La mezcla se refrigeró a continuación a 90°C y se mezcló con 89,7 g de agua con buena agitación. A continuación se añadieron con buena agitación 13,4 g de ZnSO<sub>4</sub> y se continuó la agitación en el transcurso de 15 minutos. Se obtuvieron 237,7 g de un líquido claro de color ámbar. Viscosidad (Brookfield, 10 Upm, 40°C); 4450 mPas.

### Ejemplo 3

Se mezclaron 44 g de poli(propilenoglicol)-diglicidiléter (EEW: 326, MW: 652) a temperatura ambiente con 46,2 g de diglicidiléter de bisfenol A (Chemrez E20 de la Fa. Cognis EEW: 194), 14,0 g de bisfenol A y 0,1 g de trifetilfosfina. La mezcla obtenida de esta manera se calentó a 160°C y se agitó a esta temperatura en el transcurso de aproximadamente 3 horas, hasta que el valor de epóxido era 3,85%. A continuación se refrigeró a 60°C y a esta temperatura se añadieron 121,4 g de dietilentriamina. Después de la atenuación de la exoterminia se calentó la mezcla de reacción de nuevo en el transcurso de 2 horas a 160°C. El exceso de dietilentriamina se destiló a vacío (hasta 200°C de temperatura de la cola y menos de 10 mbares), hasta que no se sobredestiló ya ninguna amina libre. La mezcla se refrigeró a continuación a 90°C y se mezcló con 89,7 g de agua con buena agitación. A continuación se añadieron con buena agitación 4,2 g de ácido bórico y se continuó la agitación en el transcurso de 15 minutos. Se obtuvieron 228,5 g de un líquido claro de color ámbar. Viscosidad (Brookfield, 10 Upm, 40°C); 1820 mPas.

## ES 2 299 120 T3

### Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron 44 g de poli(propilenglicol)-diglicidiléter (EEW: 326, MW: 652) a temperatura ambiente con 46,2 g de diglicidiléter de bisfenol A (Chemrez E20 de la Fa. Cognis EEW: 194), 14,0 g de bisfenol A y 0,1 g de trifenilfosfina. La mezcla obtenida de esta manera se calentó a 160°C y se agitó a esta temperatura en el transcurso de aproximadamente 1 hora, hasta que el valor de epóxido era 3,95%. A continuación se refrigeró a 60°C y a esta temperatura se añadieron 91,1 g de dietilentriamina. Después de la atenuación de la exotermia se alentó la mezcla de reacción de nuevo en el transcurso de 2 horas a 160°C. El exceso de dietilentriamina se destiló a vacío (hasta 200°C de temperatura de la cola y menos de 10 mbares), hasta que no se sobredestiló ya ninguna amina libre. La mezcla se refrigeró a continuación a 90°C y se mezcló con 89,5 g de agua con buena agitación. A continuación se añadieron con buena agitación 205,6 g de un líquido claro de color ámbar. Viscosidad (Brookfield, 10 Upm, 40°C); 2140 mPas. Índice de amina: 134.

### Ensayos técnicos de aplicación

#### 1. Propiedades de la laca clara

Los agentes de endurecimiento de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 (agente de endurecimiento al 60% en agua) y de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 (agentes de endurecimiento al 60% en agua) se formularon a través de la mezcla de las cantidades indicadas en la tabla 1 de los componentes N° 1 a 3 (la numeración de los componentes empleados N° 1 a 3 se puede deducir a partir de la primera columna de la tabla 1) para obtener una laca clara. A tal fin, se mezclaron íntimamente los componentes N° 1 (resina epóxido) y N° 2 (agente de endurecimiento al 60% en agua) con agitación manual con una espátula de madera en una copa de vidrio con el componente 3 (agua) hasta que se obtuvo una emulsión homogénea. La emulsión fue aplicada a continuación con un rascador (0,1 mm) sobre un cristal y se dejó endurecer a 20 grados Celsius. Al cabo de uno y siete días se determinó en cada caso la dureza pendular según König (DIN 53157) con un aparato de medición de la dureza pendular (Tipo 299, Erichsen). En todos los casos, se podía reconocer el final del tiempo de procesamiento a través de una subida clara de la viscosidad de la emulsión a más de 3 veces el valor de la viscosidad inicial. El tiempo de procesamiento era aproximadamente 60 minutos en todos los casos. Las lacas obtenidas eran claras e incoloras. El tiempo libre de pegajosidad (tiempo después del cual no se adhería ya las bolas de vidrio pequeñas o el polvo de vidrio sobre la película) era en todos los casos aproximadamente 1 hora.

TABLA 1

*Formulaciones de laca clara*

N°	Propiedades/ ensayo	B1	B2	B3	V1
	<b>Laca</b>				
1	Chemres E30 (g)	10	10	10	10
2	Agente de endurecimiento al 60 % en agua (g)	11,7	11,7	11,7	11,7
3	Agua (g)	9,7	9,7	9,7	9,7
	Dureza pendular según König al cabo de 1 día (película de 0,1 mm)	114	136	123	160
	Dureza pendular según König al cabo de 7 días (película de 0,1 mm)	136	168	131	179
	Tiempo de conservación [min.]	61	55	54	48

Las indicaciones B1, B2, etc. en la línea superior de la Tabla 1 deben entenderse de la siguiente manera:

- B1 significa que la formulación de laca clase según la columna B1 contenía como componente N° 2 (agente de endurecimiento) el compuesto de acuerdo con el ejemplo 1.
- B2 significa que la formulación de laca clase según la columna B2 contenía como componente N° 2 (agente de endurecimiento) el compuesto de acuerdo con el ejemplo 2.

## ES 2 299 120 T3

- B2 significa que la formulación de laca clase según la columna B2 contenía como componente N° 2 (agente de endurecimiento) el compuesto de acuerdo con el ejemplo 3.
- V1 significa que la formulación de laca clara según la columna V1 contenía como componente N° 2 (agente de endurecimiento) el compuesto de acuerdo con el ejemplo comparativo 1.

Las indicaciones en las columnas B1, B2, etc., son indicaciones de cantidades en gramos que se refieren a los componentes empleados.

El tiempo de conservación de la mezcla a endurecer se determinó a través de la medición constante de la viscosidad en un recipiente atemperado a 20°C por medio de Brookfield DV II, Spindel RV 7, a 20 Upm. En este caso se estableció el final del tiempo de procesamiento con una viscosidad de 20000 mPas.

### *2. Composición de revestimiento de pavimentos para el cálculo del valor de retracción*

Los agentes de endurecimiento de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 (agentes de endurecimiento al 60% en agua) y de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 (agentes de endurecimiento al 60% en agua) se mezclaron de acuerdo con las cantidades indicadas en la Tabla 2 con los componentes líquidos (componentes N° 6, 7, 8, y 10) y se homogeneizaron en el agitador Pendraulik. A continuación, se introdujeron con agitación los pigmentos (componentes N° 2, 3, 4, 5 y 11) de una manera homogénea y se dispersaron por medio del agitador Pendraulik. A continuación se combinó la mezcla con los componentes N° 12 y N° 13 y se homogeneizaron en el transcurso de aproximadamente 4 minutos por medio del agitador Pendraulik. La numeración de los componentes N° 1 a N° 13 empleados en las recetas se puede deducir a partir de la primera columna de la Tabla 2. Como componente 6 se empleó Foammaster 223. n este caso se trata de un desespumante (Fa. Cognis). Como componente 7 se utilizó Loxanol DPN. En este caso se trata de un prolongador del tiempo abierto (Fa. Cognis). Como componente 8 se utilizó Dowanol PM. En este caso se trata de n disolvente auxiliar (Fa. Cognis). Como componente 9 se utilizó DSX 1550. En este caso se trata de un agente espesante (Fa. Cognis). Como componente 12 se utilizó Chemres E95. En este caso se trata de una resina epóxido (Fa. Cognis).

En todos los casos se ajustó una relación constante entre la sustancia de relleno y el aglutinante de 4,2 : 1. La formulación de recubrimiento de pavimentos obtenida de esta manera se fundió, para la medición de la retracción longitudinal, en un molde de Teflón prefabricado (longitud: 150 mm, anchura: 20 mm, profundidad: 3 mm) y se dejó endurecer a 23°C y 50% de humedad relativa del aire en el armario climático. La retracción longitudinal se determinó por medio de un calibre móvil al cabo de 7, 14 y 28 días y se indicó en % de reducción con respecto a la longitud original de 150 mm.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 299 120 T3

TABLA 2

*Valor de retracción de masas de revestimiento de pavimentos*

Nº	Componentes / Ejemplo	B1	B2	B3	V1
1	Agente de endurecimiento al 60 % en agua	22,4	22,4	22,4	22,4
2	Heucosin-Grau G 1978	9,5	9,5	9,5	9,5
3	Espato pesado C 14	16,3	16,3	16,3	16,3
4	Mines S20	16,3	16,3	16,3	16,3
5	Bentona EW	2	2	2	2
6	Foammaster 223	0,3	0,3	0,3	0,3
7	Loxanol DPN	0,6	0,6	0,6	0,6
8	Dowanol TPM	0,6	0,6	0,6	0,6
9	DSX 1550	0,3	0,3	0,3	0,3
10	Agua	20,4	20,4	20,4	20,4
	<b>Suma pintura base</b>	<b>88,7</b>	<b>88,7</b>	<b>88,7</b>	<b>88,7</b>
11	Harina de cuarzo	100	100	100	100
	<b>Suma</b>	<b>188,7</b>	<b>188,7</b>	<b>188,8</b>	<b>188,7</b>
12	Chemrez E95 (EEW: 190)	20,4	20,4	20,4	20,4
13	Agua	0,0	0,0	0,0	0,0
	<b>Suma total</b>	<b>209,1</b>	<b>209,1</b>	<b>209,1</b>	<b>209,1</b>
	% agua en la receta	14	14	14	14
	Suma de las sustancias de relleno (Nº 2, 3, 4, 5)	142,2	142,2	142,2	142,2
	Suma de aglutinantes (suma de Nº 1 sin agua y Nº 12)	33,8	33,8	33,8	
	Relación entre sustancia de relleno y aglutinante	4,2	4,2	4,2	4,2
	Retracción al cabo de 7 días (%)	1,13	1,21	1,02	0,53
	Retracción al cabo de 14 días (%)	1,25	1,52	1,15	0,62
	Retracción al cabo de 28 días (%)	1,21	1,54	1,11	0,57

## ES 2 299 120 T3

Las indicaciones b1, b2, etc. en las líneas superiores de la tabla 1 deben entenderse de una manera similar al uso en la Tabla 1:

- 5     • B1     significa que la formulación de laca clara según la columna B 1 contenía como componente N° 1 (agente de endurecimiento) el compuesto según el ejemplo 1.
- B2     significa que la formulación de laca clara según la columna B 2 contenía como componente N° 1 (agente de endurecimiento) el compuesto según el ejemplo 2.

10    Las indicaciones en las columnas B1, B2, etc., están relacionadas con los componentes empleados y las líneas de saldo (“Suma pintura base”, “Suma” y “Suma total”) son indicaciones de cantidades en tramos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Agentes de endurecimiento para sistemas de resina epóxido a base de agua, en los que estos agentes de endurecimiento se pueden obtener haciendo reaccionar una mezcla de

- (A) al menos un óxido de polialquileno epoxidado, seleccionado a partir del grupo de los óxidos de polietileno epoxidados, de los óxidos de polipropileno epoxidados y de los óxidos de polietileno propileno,
- 10 (B) al menos un compuesto hidroxilo aromático epoxidado, seleccionado a partir del grupo de los epóxidos de bisfenol A y de los epóxidos de bisfenol F y
- (C) al menos un compuesto hidroxilo aromático, seleccionado a partir del grupo de bisfenol-A y bisfenol-F

15 para obtener un primer producto intermedio (Z1), a continuación se hace reaccionar este producto intermedio (Z1) con una poliamina (E), en la que esta poliamina contiene al menos dos grupos amino primarios por molécula, para obtener un segundo producto intermedio (Z2) y se hace reaccionar este producto intermedio (Z2) finalmente con al menos un compuesto (F), con la salvedad de que los compuestos (F) son seleccionados a partir del grupo de los ácidos Lewis, en el que se excluyen como compuestos (F)

- 20 • sustancias de la fórmula general (i)



35 en la que el resto R<sup>1</sup> significa un resto alquilo saturado con 1 a 22 átomos de carbono, que puede ser lineal o ramificado, y que puede llevar, si se desea, en posición alfa con respecto al átomo de carbono de carbonilo un grupo amino o grupo OH como sustituyentes, o un grupo C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

- ácidos carboxílicos orgánicos alfa-beta-insaturados y
- 40 • dióxido de carbono,

y con la salvedad adicional de que se añade al menos 0,1% y como máximo 30% de los compuestos (F) con respecto al producto intermedio (Z2).

45 2. Agentes de endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en los que como poliamina (E) se emplea dietilenotriamina.

3. Agentes de endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en los que como compuestos (A) se emplean óxidos de polipropileno epoxidados.

50 4. Agentes de endurecimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en los que como compuestos (B) se emplean epóxidos de bisfenol A.

55 5. Agentes de endurecimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en los que como compuesto (C) se emplea bisfenol A.

6. Agentes de endurecimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en los que durante la reacción de (Z2) con (F) se deja reaccionar al menos 1% y como máximo 10% de los compuestos (F) con relación a los grupos amina primarios que están presentes en el producto intermedio (Z2).

60 7. Utilización de los agentes de endurecimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la preparación de lacas claras, masas de revestimiento y similares.

8. Procedimiento para la preparación de lacas claras, masas de revestimiento y similares, que se pueden obtener haciendo reaccionar los agentes de endurecimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 en medio acuoso con compuestos epóxido (F).

9. Masas endurecidas, que se pueden obtener a través del procedimiento según la reivindicación 8.

## ES 2 299 120 T3

10. Masas endurecidas de acuerdo con la reivindicación 9, en las que se trata de recubrimientos de pavimentos.

11. Recubrimientos de pavimentos de acuerdo con la reivindicación 10, en los que estos recubrimientos de pavimentos con un espesor de capa mayor que 0,4 mm presentan una retracción longitudinal menor que 3% (medida a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65