

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 966 100**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/56** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

**C08G 59/18** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2015 PCT/US2015/065590**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16100222**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2015 E 15870810 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023 EP 3234016**

54 Título: **Agente de curado para recubrimientos epoxi**

30 Prioridad:

**19.12.2014 US 201414576848**

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

**18.04.2024**

73 Titular/es:

**WESTLAKE EPOXY INC. (100.0%)  
2801 Post Oak Blvd. Suite 600  
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**FLOSSER, DAVID;  
GARCIA, PATRICIA;  
CORLEY, LARRY, STEVEN;  
ERDEM, BEDRI y  
PHAN, LUCY**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 966 100 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 de curado para recubrimientos epoxi

**5 Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a recubrimientos epoxi. La presente invención se refiere particularmente a agentes de curado para recubrimientos epoxi.

**Antecedentes de la técnica**

15 Históricamente, los recubrimientos epoxi son bien conocidos en la técnica para muchas aplicaciones de uso final. Un componente necesario para preparar un recubrimiento epoxi es un agente de curado. El agente de curado es el componente que se emplea para convertir las resinas precursoras en recubrimientos endurecidos, a menudo promoviendo la finalización de la reacción de especies reactivas residuales.

20 Los agentes de curado a base de agua típicos disponibles en el mercado basados en aductos poliméricos de poliaminas con una resina epoxi tienen un peso equivalente de hidrógeno de amina (AHEW), basado en sólidos, mayor de 105. La consecuencia de esto es que se requieren altas cargas de amina en la formulación de recubrimiento. Las cargas típicas de agente de curado son una proporción de carga de epoxi:amina de 1:1 a 4:1 (en peso) para formar estos recubrimientos. La alta proporción de carga de amina es necesaria para lograr la proporción equivalente apropiada de epoxi con respecto a amina en la formulación para lograr el curado apropiado del recubrimiento mediante los aductos.

30 El documento US 2008/045659 se refiere a un agente de curado para resina epoxi y a una composición de recubrimiento que usa el agente de curado y que proporciona una excelente capacidad de nuevo recubrimiento y de recubrimiento extra después de un largo tiempo de exposición. (A) Un agente de curado de epoxi que se deriva por aducción entre reactivos de tipo amida de compuestos de poliamina que comprenden del 25 al 75 % en moles de una polioxialquilenpoliamina y ácidos carboxílicos o una mezcla de los mismos y un compuesto de éter glicidílico; (B) Un agente de curado de epoxi de la mezcla de (B1) reactivos de tipo amida preparados a través de polioxialquilenpoliamina y ácidos carboxílicos o una mezcla de los mismos, y (B2) un reactivo derivado por aducción entre otras poliaminas alifáticas o una mezcla de las mismas y compuesto de éter glicidílico. Composición de recubrimiento que comprende el agente de curado de epoxi de los descritos anteriormente A o B. El documento US2004/242836 está relacionado con agentes de curado para sistemas de resina epoxi que proporcionan excelentes propiedades mecánicas e imparten dureza al sistema de resina curado. Los agentes de curado de aminas aromáticas de acuerdo con la invención tienen utilidad en aviones comerciales, estructuras aeroespaciales u otras aplicaciones que requieran resinas epoxi de alto rendimiento. Esta amina aromática, usada sola o en combinación con otras aminas, agentes de curado o modificadores compatibles, puede ser útil como agente de curado para resinas epoxi para resinas de moldeo por transferencia de resina (RTM), resinas de moldeo por transferencia de resina asistido al vacío (VARTM), resinas de extrusión por estirado, adhesivos de película, resinas preimpregnadas y otras aplicaciones de fabricación de compuestos.

45 Más aún, una gran cantidad de agente de curado, normalmente al menos el 25 % del peso de componente epoxi, se requiere al moler el lado pigmentado de una formulación de recubrimiento con la amina, para lograr una adecuada humectación del pigmento durante la molienda. Las altas cargas de amina dan como resultado una mayor hidrofiliidad en la red de recubrimiento curada debido a la presencia de altas cantidades de nitrógeno amínico y otros componentes hidrófilos en la composición del agente de curado, lo que lleva a una menor resistencia a la corrosión y una mayor penetración de agua. Sería deseable en la técnica proporcionar agentes de curado con bajo AHEW, lo que permitiría una baja carga de amina en la composición formadora de película endurecible, lo que da como resultado una menor hidrofiliidad y una mejor resistencia a la corrosión, así como una menor transferencia de color del agente de curado a la película curada.

55 La baja carga de la amina también contribuiría a una menor erubescencia en una formulación transparente, particularmente para agentes de curado con grupos nitrógeno de amina primaria. Sería deseable en la técnica proporcionar agentes de curado que permitan una humectación adecuada del pigmento a niveles de carga bajos al moler el lado pigmentado de una formulación de pintura. La baja carga de aminas ofrecería además una ventaja de costes, debido a la disminución de la demanda del componente agente de curado. Existe la necesidad de agentes de curado de aminas de bajo color, que ofrecen ventajas en formulaciones de pintura que son sensibles al color. Existe la necesidad de reducir el tiempo de ciclo de preparación del agente de curado, principalmente para reducir los costes fijos durante la fabricación.

**65 Sumario de la invención**

Las realizaciones de la invención se refieren a agentes de curado, resinas y recubrimientos que usan los agentes de

curado, y los procesos para fabricar los agentes de curado, resinas y recubrimientos.

En un aspecto, la invención es un agente de curado para recubrimientos epoxi que comprende una composición de: un aducto de un éter diglicidílico de un bisfenol y una primera poliamina; una segunda poliamina diferente de la primera poliamina; y agua; en donde el producto resultante tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina, basado en sólidos menor que o igual a 105. El peso equivalente de epoxi del éter diglicidílico de un bisfenol puede ser de 200 a 300. La primera poliamina puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina de 7 a 35. La composición puede ser una solución. El aducto puede tener un peso molecular promedio en peso de 1150 o menos.

En otro aspecto, la invención es un agente de curado preparado mediante un proceso que comprende mezclar un éter diglicidílico de un bisfenol con una primera poliamina en condiciones de reacción suficientes para formar una resina, en donde la primera poliamina está presente a una concentración equivalente de al menos 8 equivalentes de  $\text{NH}_2$  por equivalente de epoxi, eliminar el exceso de primera poliamina para formar una resina, añadir agua y una segunda poliamina. La segunda poliamina puede ser diferente de la primera poliamina. Se pueden añadir el agua y la segunda poliamina a la resina de alta viscosidad para reducir la viscosidad de la resina y facilitar su manipulación. El peso equivalente de epoxi del éter diglicidílico de un bisfenol puede ser de 200 a 300. La primera poliamina puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina de 7 a 35. La composición de un aducto de un éter diglicidílico de un bisfenol y una primera poliamina; una segunda poliamina; y el agua puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina, basado en sólidos menor que o igual a 105.

Aún en otro aspecto, la invención es un recubrimiento que comprende el producto de reacción de una resina epoxi curable con un agente de curado para recubrimientos epoxi que comprende una composición de: un aducto de un éter diglicidílico de un bisfenol y una primera poliamina; una segunda poliamina diferente de la primera poliamina; y agua; en donde el producto resultante tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina, basado en sólidos menor que o igual a 105. El peso equivalente de epoxi del éter diglicidílico de un bisfenol puede ser de 200 a 300. La primera poliamina puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina de 7 a 35. La composición puede ser una solución. El aducto puede tener un peso molecular promedio en peso de 1150 o menos.

Aún en otro aspecto, la invención es un recubrimiento que comprende el producto de una resina epoxi curable con un agente de curado preparado mediante un proceso que comprende mezclar un éter diglicidílico de un bisfenol con una primera poliamina en condiciones de reacción suficientes para formar una resina, en donde la primera poliamina está presente en una concentración equivalente de al menos 8 equivalentes de  $\text{NH}_2$  por equivalente de epoxi, y eliminar el exceso de primera poliamina para formar una resina, añadir agua y una segunda poliamina. Se pueden añadir el agua y la segunda poliamina a la resina de alta viscosidad para reducir la viscosidad de la resina y facilitar su manipulación. El peso equivalente de epoxi del éter diglicidílico de un bisfenol puede ser de 200-300. La primera poliamina puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina de 7 a 35. La composición de un aducto de un éter diglicidílico de un bisfenol y una primera poliamina; una segunda poliamina; y el agua puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina, basado en sólidos menor que o igual a 105.

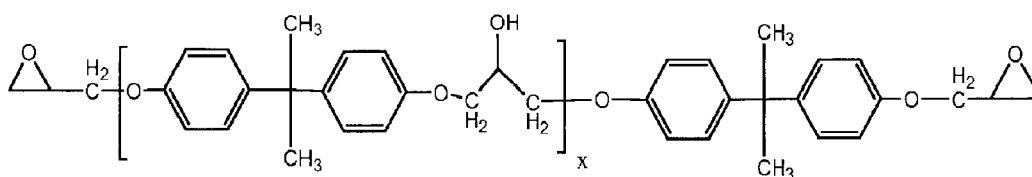
#### 40 Descripción detallada

Las realizaciones de la invención se refieren a agentes de curado, resinas y recubrimientos que usan los agentes de curado, y los procesos para fabricar los agentes de curado, resinas y recubrimientos. Se ha observado que los agentes de curado como se describen en el presente documento presentan una baja carga de amina en formulaciones de pintura, color bajo, diluibilidad en agua, tiempo de secado rápido, buen desarrollo de dureza, tiempo de empleo útil de 2 a 3 horas, buena resistencia química (MEK), buena adherencia, sin COV, baja erubescencia, y, lo más importante, excelente resistencia a la corrosión cuando se aplica sobre metal. Todos los pesos moleculares descritos en el presente documento son pesos moleculares promedio en peso.

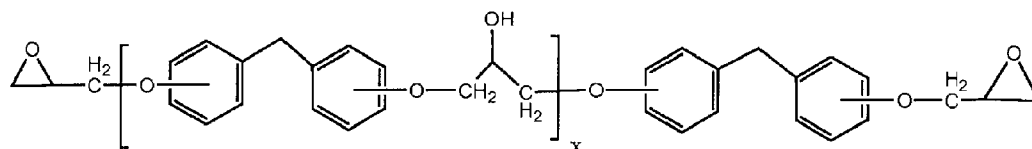
Una realización de la invención es un agente de curado para recubrimientos epoxi que comprende una composición de: (a) un aducto de un éter diglicidílico de un bisfenol y una primera poliamina; (b) una segunda poliamina; y (c) agua; en donde el producto resultante tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina (AHEW), basado en sólidos menor que o igual a 105, tal como de 30 a 105. En algunas realizaciones, el peso equivalente de hidrógeno de amina puede ser menor que o igual a 98, tal como de 50 a 98. En una realización deseable, el peso equivalente de hidrógeno de amina puede ser de 87 a 96.

El peso equivalente de epoxi del éter diglicidílico de un bisfenol usado para preparar el aducto puede ser de 200 a 300. En algunas realizaciones, el peso equivalente de epoxi puede ser de 220 a 285. En una realización deseable, el peso equivalente de epoxi puede ser de 235 a 263.

Los éteres diglicidílicos de bisfenoles adecuados pueden estar representados por las siguientes fórmulas (I y II). Los ejemplos de éteres diglicidílicos de bisfenoles pueden incluir éter diglicidílico de bisfenol A (incluyendo sus oligómeros), éter diglicidílico de bisfenol F (incluyendo sus oligómeros) y combinaciones de los mismos.



(I), (en donde x es de 0 a 16)



(II), (en donde x es de 0 a 16)

5

Un ejemplo de un éter diglicídico de bisfenol adecuado incluye un éter diglicídico de bisfenol A, que tiene un peso equivalente de epoxi basado de 230-280, que está disponible en el mercado como resina EPON™ 834. La EPON™ 834 se puede disolver opcionalmente con un 90 % de sólidos en xileno para facilitar su manipulación.

10

En el proceso de preparación del aducto y la resina posterior, la primera poliamina está presente a una concentración equivalente de al menos 8 equivalentes de NH<sub>2</sub> por equivalente de epoxi. Para los fines de esta solicitud, esta limitación se define en el sentido de que hay al menos 8 equivalentes de NH<sub>2</sub> (grupos NH<sub>2</sub>) por epoxi usado para preparar el aducto. Los equivalentes de NH<sub>2</sub> también pueden describirse como equivalentes de nitrógeno primario (grupos de nitrógeno primario).

15

Para formar el aducto, se pueden añadir el éter diglicídico de un bisfenol y la primera poliamina en una proporción equivalente de epoxi con respecto a equivalentes de NH<sub>2</sub> de 1:8 a 1:40, tal como de 1:8 a 1:20, por ejemplo, de 1:8 a 1:12. Como alternativa, al formar el aducto, el éter diglicídico de un bisfenol puede comprender del 52 % en peso al 16 % en peso, tal como del 52 % en peso al 27 % en peso, por ejemplo, del 52 % en peso al 39 % en peso del material para formar el aducto, y la primera poliamina puede comprender del 49 % en peso al 84 % en peso, tal como del 49 % en peso al 73 % en peso, por ejemplo, del 49 % en peso al 61 % en peso del material para formar el aducto, donde el porcentaje en peso total tanto del éter diglicídico de un bisfenol como de la primera poliamina es el 100 % en peso.

20

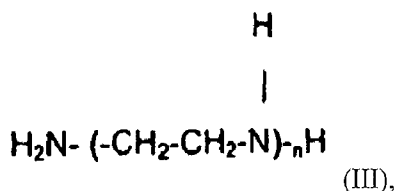
La primera poliamina puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina de a 35. En algunas realizaciones, la primera poliamina puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina de 13 a 27. En una realización deseable, la primera poliamina puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina de 15. La primera poliamina puede tener temperaturas de ebullición de 350 °C o menos, tales como de 350 °C a 80 °C, por ejemplo, de 120 °C a 110 °C a presión atmosférica. Las primeras poliaminas preferidas también tienen temperaturas de destilación menores que o iguales a 180 °C, tales como de 80 °C a 180 °C, por ejemplo, de 110 °C a 122 °C a una presión de 101325 Pascal (Pa).

25

30

Las primeras poliaminas adecuadas pueden estar representadas por la siguiente fórmula (III). Los ejemplos de las primeras poliaminas útiles con el método de la solicitud incluyen, pero sin limitación, dietilentriamina, etilendiamina, trietilendiamina, hidrazina y combinaciones de los mismos. La etilendiamina (EDA) es una primera poliamina preferida ya que se ha observado que la EDA proporciona mejores propiedades generales de la película, incluyendo dureza, impacto directo, resistencia química y resistencia a la corrosión.

35



40

en donde n = 1-6.

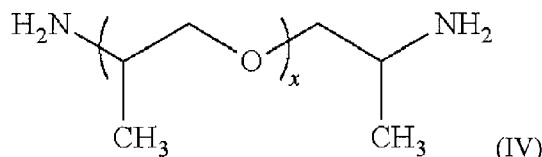
El aducto puede comprender del 20 % en peso al 100 % en peso, tal como del 40 % en peso al 80 % en peso, por ejemplo, del 55 % en peso al 60 % en peso de la composición. El aducto puede tener un peso molecular promedio en peso de 1150 (daltons) o menos, tal como de 580 a 1000, por ejemplo, de 880 a 975.

45

La segunda poliamina puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina de 20 a 1000. En algunas realizaciones, la segunda poliamina puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina de 40 a 120. En una realización

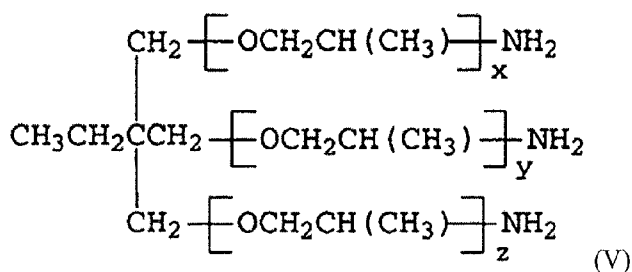
deseable, la segunda poliamina puede tener un peso equivalente de hidrógeno de amina de 55 a 60. En una realización de la invención, la segunda poliamina tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina mayor que el peso equivalente de hidrógeno de amina de la primera poliamina. En una realización de la invención, la segunda poliamina es una poliamina diferente de la primera poliamina.

5 Las segundas poliaminas útiles con las composiciones de la solicitud incluyen, pero sin limitación, compuestos de polieteramina que incluyen polieteraminas vendidas con la marca comercial JEFFAMINE®. Los compuestos de polieteramina tienen varias fórmulas generales. Una de esas fórmulas es:



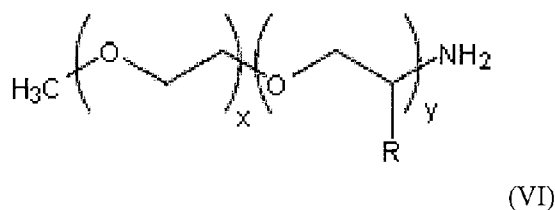
10 en donde x es de 2,5 a 68. En una realización, x es de 2,5 a 6,1. Una realización preferida es JEFFAMINE® D-230, que es una polioxipropilendiamina con un x de 2,5 y un peso molecular de 230.

15 Otra fórmula general para una polieteramina es:

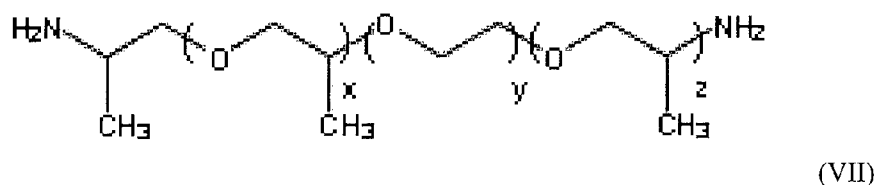


20 en donde x+y+z es un número entero que oscila entre 5 y 85.

Otras fórmulas generales de polieteramina incluyen la fórmula (VI):



25 Donde R = un átomo de hidrógeno (H) para el óxido de etileno (EO) y R = CH<sub>3</sub> para el óxido de propileno (PO) y donde x = 1 cuando y = 9, x = 19 cuando y = 3, y x = 6 cuando y = 29-35 La proporción PO/EO puede ser de 9:1 a 10:31, tal como 9:1, 3:19, 29:6 o 10:31; y la fórmula (VII):



30 donde x + Z es 1,2-6 e y es 2-39. El peso molecular promedio (Mw) para dichas polieteraminas de fórmula (VI) oscila entre 600 y 2000.

35 Los ejemplos de segundas poliaminas adecuadas útiles con el método de la solicitud incluyen, pero sin limitación, dietilentriamina, trietilenotetraamina, hexametilendiamina, trimetilhexametilendiamina, tetraetilenpentaamina, N,N'-dimetilpropilendiamina, 1,3-bis-(4-amino-3-metilciclohexil)metano, bis(p-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexilamina, N-aminoetil-piperazina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, bis(p-aminofenil)metano, bis(p-aminofenil)sulfona, m-xililendiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y combinaciones de los mismos.

40

En una realización, la segunda poliamina es una poliamina diferente de la primera poliamina. En la realización de la segunda poliamina diferente de la primera poliamina, la segunda poliamina es una polieteramina como se describe en el presente documento mediante las fórmulas (IV), (V), (VI) y (VII). Los ejemplos de segundas poliaminas adecuadas incluyen las siguientes polieteraminas: polioxipropilendiamina con un peso molecular de 230, polioxipropilendiamina con un peso molecular de 430 y combinaciones de las mismas. Un ejemplo de esta realización es cuando la primera poliamina es etilendiamina y la segunda poliamina es una polieteramina, tales como polioxipropilendiamina con un peso molecular de 230, disponible en el mercado como JEFFAMINE™ D-230 (x es 2,5 para la fórmula (IV), o polioxipropilendiamina con un peso molecular de 430 disponible en el mercado como JEFFAMINE™ D-400 (x es 6,1 para la fórmula (IV), ambas disponibles en el mercado de Huntsman Inc, de Woodlands, Texas.

En una realización alternativa, la primera poliamina y la segunda poliamina también pueden ser la misma poliamina.

La segunda poliamina puede comprender del 5 % en peso al 50 % en peso, tal como del 10 % en peso al 40 % en peso, por ejemplo, del 13 % en peso al 18 % en peso de la composición. El agua puede comprender del 10 % en peso al 65 % en peso, tal como del 15 % en peso al 40 % en peso, por ejemplo, del 23 % en peso al 27 % en peso de la composición.

En otra realización, la invención es un agente de curado preparado mediante un proceso que comprende mezclar un éter diglicídico de un bisfenol con una primera poliamina en condiciones de reacción suficientes para formar una resina y eliminar el exceso de la primera poliamina. Al formar el aducto, la primera poliamina está inicialmente presente en una proporción equivalente de epoxi con respecto a equivalentes de NH<sub>2</sub> de 1:8 a 1:40, tal como de 1:8 a 1:20, por ejemplo, de 1:8 a 1:12. Se puede añadir agua y una segunda poliamina a la resina para reducir la viscosidad de la resina y facilitar su manipulación. La resina antes de la adición de agua y la segunda poliamina puede tener una viscosidad de 500.000 cp a 1.500.000 cp. La resina después de la adición de agua y la segunda poliamina puede tener una viscosidad de 5.000 cp a 14.000 cp.

En una realización, la composición de agente de curado comprende el aducto en una cantidad del 10 % en peso al 90 % en peso, tal como del 40 % en peso al 70 % en peso, por ejemplo, del 55 % en peso al 60 % en peso de la composición; la segunda poliamina en una cantidad del 10 % en peso al 90 % en peso, tal como de un 10 % en peso a un 25 % en peso, por ejemplo, del 15 % en peso al 20 % en peso de la composición, y agua en una cantidad del 1 % en peso al 50 % en peso, tal como del 10 % en peso al 30 % en peso, por ejemplo, del 23 % en peso al 28 % en peso, de la composición en donde el porcentaje en peso total del aducto, la segunda poliamina y agua es el 100 % en peso. En una realización alternativa, la composición está libre de agua (0 % en peso de agua).

En una realización, la composición de agente de curado está en forma de una solución. En dicha realización en solución, la composición está libre de partículas. En otra realización, la composición está libre de tensioactivos, libre de agentes dispersantes, o libre de ambos.

Como se ha indicado anteriormente, en al menos algunas realizaciones del método de la solicitud, se pueden añadir agua y una segunda poliamina a la resina. Al menos una razón para hacer esto es reducir la viscosidad de la resina para permitir una manipulación más fácil. Es deseable que los agentes de curado de la solicitud se diluyan en peso con agua hasta al menos el 100 % (agente de curado:agua 1:1). La composición resultante puede ser sustancialmente transparente, incluso en ausencia sustancial de ácidos y/o disolventes. Para los fines de esta solicitud, el término "sustancialmente transparente" significa sustancialmente transparente y libre de partículas o sedimentos, cuando se ve a simple vista. El término "ausencia sustancial de ácidos y/o disolventes" significa que los ácidos y disolventes inorgánicos u orgánicos distintos del agua están presentes sólo en una concentración menor que o igual a 100 ppm, incluyendo 0 ppm.

En el proceso de la solicitud, se usa un exceso inicial de la primera poliamina para preparar un aducto. El exceso inicial de la primera poliamina se consigue mediante el uso de más de o igual a 8 equivalentes de NH<sub>2</sub> por equivalente de epoxi. Una vez formado el aducto, se elimina el exceso de la primera poliamina de las resinas, normalmente por destilación. Cuando se usa destilación, en la mayoría de las realizaciones es una destilación al vacío. En al menos una realización, la primera poliamina se destila hasta que la concentración de la primera poliamina sea menor que o igual a 1000 ppm en peso en el aducto. El primer destilado de poliamina puede reciclarse.

El agente de curado es soluble en agua hasta una proporción en peso de 1 g de agente de curado por 1 g de agua.

La composición del agente de curado puede incluir además uno o más aditivos que incluyen ácidos, disolventes orgánicos, tensioactivos, cargas, desespumantes, agentes de nivelación, agentes de flujo, agentes humectantes, aceleradores de la velocidad de curado, y combinaciones de los mismos. Los aditivos pueden comprender menos que o igual al 60 % en peso, tal como del 0% en peso al 60% en peso del producto. Si están presentes, los uno o más aditivos pueden comprender del 0,01 % en peso al 60 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 25 % en peso de la composición de agente de curado.

En aún otra realización, la invención es un producto, o producto de reacción, tal como una formulación de recubrimiento, de una resina epoxi curable con un agente de curado que comprende una composición de: (a) un aducto

- de (i.) un éter diglicidílico de un bisfenol, y (ii.) una primera poliamina; (b) una segunda poliamina; y (c) agua; en donde el agente de curado tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina, basado en sólidos, menor que o igual a 105. Se puede usar mezcla para ayudar a formar el producto de reacción. En muchas realizaciones, el agente de curado se prepara mediante un proceso que comprende mezclar un éter diglicidílico de un bisfenol con una primera poliamina
- 5 en condiciones de reacción suficientes para formar una resina, en donde la primera poliamina está presente en una concentración equivalente de al menos 8 equivalentes de  $\text{NH}_2$  por equivalente de epoxi como se describe en el presente documento y eliminar el exceso de primera poliamina para formar una resina. El producto se puede aplicar a un sustrato y formar un recubrimiento. Este producto puede ser una formulación de recubrimiento.
- 10 El producto incluye resina epoxi curable que se añade en una cantidad de 0,5 a 2 equivalentes de epoxi por equivalente de NH en la formulación, tal como de 1 a 1,7 equivalentes de epoxi por equivalente de NH, por ejemplo, de 1,2 a 1,3 equivalentes de epoxi por equivalente de NH. Como alternativa, el producto incluye el agente de curado que se añade en una cantidad de 0,3 a 1,5 equivalentes de NH por equivalente de epoxi en la formulación, tal como de 0,7 a 1 equivalentes de NH por equivalente de epoxi, por ejemplo de 0,6 a 0,8 equivalentes de NH por equivalente de epoxi.
- 15 Como alternativa en la formación del producto, o producto de reacción, tal como una formulación de recubrimiento, el producto puede incluir del 1 % en peso al 99 % en peso, por ejemplo, del 1 % en peso al 99 % en peso de resina epoxi curable y del 5 % en peso al 50 % en peso, por ejemplo, del 5 % en peso al 50 % en peso del agente de curado, donde la cantidad total de resina epoxi curable y el agente de curado equivale al 100 % en peso de la combinación de resina epoxi curable y el agente de curado.
- 20 Las resinas epoxi útiles para preparar los recubrimientos de la invención pueden ser saturadas o insaturadas, alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas y pueden contener heteroátomos colgantes y grupos funcionales. La resina epoxi también puede ser monomérica o polimérica. El compuesto de resina epoxi utilizado puede ser, por ejemplo,
- 25 una resina epoxi, o una combinación de resinas epoxi, preparada a partir de una epihalohidrina y un fenol o un compuesto de tipo fenol, preparada a partir de una epihalohidrina y una amina, preparada a partir de una epihalohidrina y un ácido carboxílico, preparada a partir de una epihalohidrina y compuestos que tienen al menos un grupo hidroxilo alifático o cicloalifático, o preparada a partir de la oxidación de compuestos insaturados.
- 30 En una realización, la resina epoxi incluye aquellas resinas producidas a partir de una epihalohidrina y un fenol o un compuesto de tipo fenol. El compuesto de tipo fenol incluye compuestos que tienen un promedio de más de un grupo hidroxilo aromático por molécula. Los ejemplos de compuestos de tipo fenol incluyen dihidroxifenoles, bifenoles, bisfenoles, bifenoles halogenados, bisfenoles halogenados, bisfenoles hidrogenados, bifenoles alquilados, bisfenoles alquilados, trisfenoles, resinas de fenol-aldehído, resinas novolacas (es decir, el producto de reacción de fenoles y aldehídos simples, preferentemente formaldehído), resinas novolacas de fenol halogenado-aldehído, resinas novolacas de fenol sustituido-aldehído, resinas de fenol-hidrocarburo, resinas de fenol sustituido-hidrocarburo, resinas de fenol-hidroxibenzaldehído, resinas de fenol-hidroxibenzaldehído alquiladas, resinas de hidrocarburo-fenol, resinas de hidrocarburo-fenol halogenado, resinas de hidrocarburo-fenol alquilado, , y combinaciones de los mismos.
- 35 En otra realización, la resina epoxi incluye aquellas resinas producidas a partir de una epihalohidrina y bisfenoles, bisfenoles halogenados, bisfenoles hidrogenados, resinas novolacas y polialquilenglicoles, o combinaciones de dos o más de los mismos.
- 40 En otra realización, la resina epoxi incluye aquellas resinas producidas a partir de una epihalohidrina y resorcinol, catecol, hidroquinona, bifenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano), bisfenol F, bisfenol K, tetrabromobisfenol A, resinas novolacas de fenol-formaldehído, resinas de formaldehído-fenol sustituido con alquilo, resinas de fenol-hidroxibenzaldehído, resinas de cresol-hidroxibenzaldehído, resinas de dicitropentadieno-fenol, resinas de dicitropentadieno-fenol sustituido, tetrametilbifenol, tetrametiltetrabromobifenol, tetrametiltribromobifenol, tetraclorobisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, , y combinaciones de los mismos.
- 45 La preparación de resinas epoxi es conocida en la técnica. Véase Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., Vol. 9, págs. 267-289. También se describen ejemplos de resinas epoxi y sus precursores adecuados para su uso en las composiciones de la invención, por ejemplo, en los documentos US 5.137.990 y US 6.451.898.
- 50 Los ejemplos de componentes de resina epoxi adecuados incluyen, pero sin limitación, resinas EPON™ 825, 826, 828, 862 y 1001 disponibles en el mercado de Hexion Inc., de Columbus, Ohio.
- 55 En otra realización, la resina epoxi incluye aquellas resinas producidas a partir de una epihalohidrina y una amina. Las aminas adecuadas incluyen diaminodifenilmetano, aminofenol, xilendiamina, anilinas y similares, o combinaciones de dos o más de los mismos.
- 60 En otra realización, la resina epoxi incluye aquellas resinas producidas a partir de una epihalohidrina y un ácido carboxílico. Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidro-y/o hexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico y similares, , y combinaciones de los mismos.
- 65

En otra realización, la resina epoxi incluye aquellas resinas producidas a partir de una epihalohidrina y compuestos que tienen al menos un grupo hidroxilo alifático o cicloalifático. En esta realización, se entiende que dichas composiciones de resina contienen un promedio de más de un grupo hidroxilo. Los ejemplos de compuestos que tienen al menos un grupo hidroxilo alifático o cicloalifático por molécula incluyen alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, glicoles, polioles, polieterdioles, polietertrioles, polietertetroles, cualquier combinación de los mismos, y similares. Los ejemplos de glicoles o polioles incluyen, pero sin limitación, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, BPA hidrogenado, polietilenglicol, polipropilenglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, , y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de éteres poliglicidílicos de glicoles alifáticos incluyen éter diglicidílico de 1,6 hexanodiol (HDDGE) y éter diglicidílico de 1,4 butanodiol (BDDGE). Los ejemplos disponibles en el mercado incluyen, pero sin limitación, modificador HELOXI™ 32 (un éter diglicidílico de un poli(óxido de propilen)glicol), modificador HELOXI™ 68 (el éter diglicidílico de neopentilglicol), modificador HELOXI™ 67 (el éter diglicidílico de 1,4-butanodiol), HELOXI™ HD (el éter diglicidílico de 1,6 hexanodiol) y modificador HELOXY™ 107 (el éter diglicidílico de 1,4-ciclohexanodimetanol), , y combinaciones de los mismos, todos disponibles de Momentive Specialty Chemicals Inc.

El producto puede incluir además uno o más aditivos, que incluyen ácidos, disolventes orgánicos, tensioactivos, cargas, desespumantes, agentes de nivelación, agentes de flujo, agentes humectantes, aceleradores de la velocidad de curado, y combinaciones de los mismos. Los aditivos pueden comprender menos que o igual al 60 % en peso, tal como del 0% en peso al 60% en peso del producto. Si están presentes, los uno o más aditivos pueden comprender del 0,01 % en peso al 60 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 25 % en peso del producto, donde la cantidad total de resina epoxi curable, el agente de curado y los aditivos equivalen al 100 % en peso de la combinación de resina epoxi curable, el agente de curado y los aditivos.

En al menos una realización, la primera poliamina es etilendiamina y la segunda poliamina es una polieteramina; y el exceso de primera poliamina que queda después de que se forma el aducto se destila al vacío hasta una concentración menor o igual a 1000 ppm en peso en el aducto. El exceso inicial de la primera poliamina en la síntesis de aducto se consigue mediante el uso de más de o igual a 8 equivalentes de NH<sub>2</sub> por equivalente de epoxi, en donde el exceso de poliamina sin reaccionar se destila hasta una concentración menor o igual a 1000 ppm.

Los recubrimientos formados usando los agentes de curado de la solicitud incluyen, pero sin limitación, pinturas y recubrimientos empleados en la construcción. Por ejemplo, estos recubrimientos se usan normalmente con instalaciones de hormigón y cemento, especialmente instalaciones de hormigón de alto brillo. Otro uso final para los recubrimientos incluye recubrir metales. Otras aplicaciones de uso final para los recubrimientos de esta solicitud incluyen, pero sin limitación: madera, plásticos, tejidos o no tejidos, y vidrio.

Los agentes de curado de la solicitud tienen varias ventajas sobre los agentes de curado convencionales. Por ejemplo, los agentes de curado de la solicitud tienen un peso equivalente de hidrógeno de amina bajo. Un peso equivalente de hidrógeno de amina (AHEW) bajo es un AHEW de menos de 105 gramos/equivalente de NH (g/eq), por ejemplo 94 g/eq, basado en sólidos en comparación con los aductos de agentes de curado convencionales que tienen un AHEW mayor de 105. Un AHEW bajo permite una carga baja de amina en una formulación resistente a la corrosión (normalmente, 5:1 de epoxi:amina en peso cuando se usa un epoxi SER (resina epoxi sólida) estándar en la formulación). Una carga baja de amina es menor que o igual al 21 % del peso del componente epoxi cuando se usa una resina epoxi sólida estándar con un peso equivalente de epoxi (EEW) de 450-500, suponiendo una proporción de equivalentes de epoxi con respecto a amina de 1. En contraste, los agentes de curado convencionales normalmente cargan más de o igual al 25 % del peso del componente epoxi cuando se usa una resina epoxi sólida estándar con un EEW de 450-500, suponiendo una proporción de equivalentes de epoxi con respecto a hidrógeno de amina de 1:1.

La presencia de niveles más bajos de aminas hidrófilas mejora la resistencia a la corrosión. Un nivel inferior de amina se define como menor que o igual a 1 unidad N por peso mayor que o igual a 1600 g de epoxi y agente de curado combinados, cuando se usa una resina epoxi sólida estándar con un EEW de 500, suponiendo una proporción de equivalentes de epoxi con respecto a amina de 1. En contraste, los agentes de curado convencionales normalmente tienen un peso mayor o igual a 1 unidad N por 1400 g de epoxi y agente de curado combinados, cuando se usa una resina epoxi sólida estándar con un EEW de 450-500, suponiendo una proporción de equivalentes de epoxi con respecto a amina de 1.

El bajo nivel de carga de amina también contribuye a una erubescencia muy baja en una formulación de pintura transparente, lo cual es inusual para los agentes de curado de amina primaria. Por tanto, se puede preparar una aplicación de pintura transparente usando los agentes de curado de la solicitud. La erubescencia se define como la ausencia sustancial de turbidez en una formulación de pintura transparente después de curado en condiciones ambientales durante 7 a 14 días; los agentes de curado convencionales con grupos amina primaria a menudo presentan una turbidez sustancial en una formulación transparente debido a la carbamación de los grupos amina primaria.

Otra ventaja para quienes usan los agentes de curado de la solicitud es que el diseño del agente de curado es tal que el pigmento se puede moler en el agente de curado a pesar de los niveles de carga muy bajos; sorprendentemente,

el agente de curado humedece eficazmente el pigmento con una carga muy baja. Casualmente, los agentes de curado de la solicitud son estables al corte, lo que facilita su uso en la molienda de pigmentos.

5 De manera adicional, los bajos niveles de carga de los agentes de curado de la solicitud tienen la ventaja adicional de que un agente de curado tiene un color Gardner menor de 5, tal como en el intervalo de 1 a 4, por ejemplo, entre 2 y 3. En contraste, el color Gardner de los agentes de curado convencionales es mayor de 5. Un color Gardner menor de 5 da como resultado que se transfiera menos color a la formulación de pintura, lo cual es deseable para uso comercial y es ventajoso en recubrimientos de pintura sensibles al color.

10 Sin querer ceñirse a ninguna teoría concreta, no obstante, se cree que el uso de primeras poliaminas que tengan puntos de ebullición menores que o iguales a 120 °C a presión atmosférica, tales como etilendiamina, en la formación de aductos da como resultado un proceso de destilación, que se puede lograr por destilación del exceso de amina, a temperaturas menores que o iguales a 180 °C durante 4 horas o menos y proporcionan un color Gardner menor de 5, tal como 2. Esto es ventajoso en una formulación de recubrimiento y la ventaja se amplifica aún más por la capacidad de usar una carga baja del agente de curado. Más aún, la destilación a baja temperatura también reduce el tiempo de ciclo y, por tanto, los costes de producción del agente de curado. Otro beneficio más del método de la solicitud es que el uso de una primera poliamina que tiene un punto de ebullición menor que o igual a 120 °C permite la presencia de un contenido de menos de 1000 partes por millón en peso (ppm) de la primera poliamina libre en el agente de curado, lo cual es ventajoso en algunas aplicaciones.

20 En una realización, se ha demostrado que la etilendiamina es deseable como primera poliamina en el aducto. En una realización en la que se demostró que era deseable, se debió a que los agentes de curado preparados usando etilendiamina produjeron recubrimientos con resistencia superior al agua y a la corrosión en comparación con los recubrimientos producidos usando formulaciones similares pero con otras primeras poliaminas.

25 Sorprendentemente, se ha observado que la compatibilidad con el agua del sistema de agente de curado se ve afectada si se emplean aductos de amina-epóxido con un peso molecular promedio de menos de 500 o más de 1150 de peso molecular promedio en peso. Se ha descubierto que los aductos con un peso molecular promedio en peso (Mw) mayor de 1150 dan como resultado una compatibilidad deficiente con el agua en relación con el aducto de esta invención, lo que significa que no se obtiene una solución transparente al mezclar el agente de curado elaborado a partir del aducto de mayor peso molecular con una parte igual en peso de agua. Análogamente, los aductos con un peso molecular promedio en peso por debajo de 500 preparados a partir de la aducción de etilendiamina con una resina epoxi mostraron una compatibilidad con el agua deficiente.

35 Los pesos moleculares promedio en peso (Mw) como se describe en el presente documento se midieron mediante cromatografía de exclusión por tamaño usando un cromatógrafo líquido de alto rendimiento Agilent 1100, disponible en el mercado de Agilent Technologies Inc, de Alemania, equipado con múltiples columnas (PLgel Mixed-E de Polymer Laboratories) para garantizar una resolución suficiente del peso molecular. La fase móvil usada para transportar el analito a través de las columnas fue tetrahidrofurano a una velocidad de 1,0 ml/min. La concentración de partículas eluidas a lo largo del tiempo se controló constantemente mediante un detector de índice de refracción. Se usaron estándares de poliestireno de distribución de peso estrecha de Polymer Laboratories para calibrar el instrumento.

45 Si bien los agentes de curado de la solicitud se pueden preparar usando cualquier método conocido como útil para los expertos en la materia (sujeto a las limitaciones de las reivindicaciones), puede ser deseable en algunas realizaciones observar ciertas condiciones de reacción. Por ejemplo, al preparar el aducto, puede ser deseable extender la adición de epoxi durante un período de tiempo prolongado. Por ejemplo, en una realización, la adición de epoxi se puede realizar durante un período de 2 horas; mientras que en otra realización puede ser mejor realizar la adición de epoxi durante un período de 3 horas. En una realización alternativa, el epoxi se puede disolver en un disolvente, tal como xilenos, para permitir una adición más rápida a la primera poliamina.

50 En algunas realizaciones del proceso de la solicitud, puede ser deseable limitar la temperatura de la mezcla de reacción a menos de 100 °C durante la reacción del epoxi con la primera poliamina. Por ejemplo, en una realización es deseable mantener la temperatura a menos de 90 °C.

55 La primera poliamina se puede destilar usando cualquier método conocido por los expertos en la materia para realizar dichas destilaciones. Sin embargo, en la mayoría de las realizaciones es deseable emplear un sistema de destilación al vacío. Es especialmente deseable que el sistema de destilación al vacío sea uno que pueda producir un vacío de 5 torr o menos.

60 En la práctica de los procesos de la solicitud, puede ser deseable mantener una atmósfera de nitrógeno. Generalmente puede ser deseable realizar los procesos con poco o nada de oxígeno y/o dióxido de carbono.

65 Análogamente, puede ser deseable, cuando sea posible, mantener la temperatura de los sistemas en o al menos cerca de la temperatura ambiente. Por ejemplo, en una realización, los procesos se pueden realizar a 50 °C durante la adición y mezcla de la resina con la poliamina y el agua.

Para los fines de esta solicitud, el término "composición" tiene su significado normal y no implica ninguna connotación química especial, tal como "solución", "emulsión", o "mezcla".

**Ejemplos**

5 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar aspectos de la invención. Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la invención y no deben interpretarse así. Las cantidades están en partes en peso o porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

10 Los métodos de prueba usados en los ejemplos incluyen, pero sin limitación.

Dureza del lápiz	ASTM D3363-92a
Adherencia (corte en X y rayado cruzado)	ASTM D3359-93
Resistencia al impacto	ASTM D2794-93
Flexibilidad (curvatura del mandril)	ASTM D522-93a
Resistencia a la niebla salina	ASTM B117-85
Viscosidad	ASTM D2196
Resistencia al impacto	ASTM D2794-93
Frotes dobles MEK	ASTM D5402
Tiempo de secado	ASTM D5895

**Ejemplo 1 - Preparación de agente de curado**

15 Una realización del agente de curado se preparó introduciendo 500 g en peso de una primera poliamina, etilendiamina, en un reactor y rociando con nitrógeno. Mientras se mantiene una atmósfera de nitrógeno, 516 g de un éter diglicídico de bisfenol A disuelto al 90 % de sólidos en xileno, que tiene un peso equivalente de epoxi basado en 240 (basado en sólidos) se añaden a la etilendiamina durante 4 horas. Se usa enfriamiento para mantener la temperatura de reacción a menos de 90 °C. Al finalizar la adición del epoxi, el reactor se agita y se mantiene a 90 °C durante 1 hora.

20 Seguidamente, el reactor se somete a vacío y la etilendiamina y el xileno residuales se destilan hasta que la concentración de etilendiamina es menor de 1000 ppm.

A continuación, se introducen 243 g de agua en el reactor durante 30-60 minutos y la temperatura del reactor se mantiene entre 50 y 75 °C. 162 g de una segunda poliamina, Jeffamine D-230, se introducen en condiciones similares;

25 y el reactor se somete a mezcla de alto cizallamiento durante 30 minutos a entre 50 y 75 °C. El producto resultante se filtra a través de un filtro de poliéster de 5 µm y se somete a pruebas físicas. El producto resultante tenía un contenido de sólidos del 75 %, un peso equivalente de hidrógeno de amina de 94 equivalentes de NH en peso basado en sólidos, un color Gardner de 2 a 3, una viscosidad de 10.700 cp medida a una temperatura de 25 °C y una densidad de 1,10 g/cm<sup>3</sup>. El peso equivalente de hidrógeno de amina (AHEW) se calcula en lugar de analizarse. El AHEW para el

30 producto resultante se calcula calculando las contribuciones de equivalentes de NH de EDA y D-230 en el agente de curado y restando los equivalentes de epoxi de la resina epoxi de partida usada. El peso del agente de curado dividido por los equivalentes de NH restantes es igual al AHEW.

Tabla 1

Agente de curado	AHEW (basado en sólidos)	% de sólidos	Color (Gardner)	Solución o dispersión	Viscosidad (cP)
Ejemplo 1	94	75	2	Solución	10.700
Anquamine 401	140	70	11-12	Solución	30.000
Anquamine 419	170	60	9	Solución	10.000
Anquamine 701	165	53-57	N/A	Emulsión	7.500
Anquamine 721	138	50	4	Solución	40.000
Dow Oudracure WP8002	151	50	8	Solución	3.000
Reichhold Epotuf 37-685	160	50	N/A	Emulsión	50
Beckopox EH 613w	116	80	Yodo 10	Solución	23.000-31.000
EPIKURE™ 6870-W-53	224	60	N/A	Dispersión	9.000

## ES 2 966 100 T3

La tabla 1 ilustra que un agente de curado como se describe en la invención y se ejemplifica en el ejemplo 1 tiene un AHEW más bajo y un color Gardner más bajo en forma de solución con alto contenido de sólidos y viscosidad efectiva, tal como una viscosidad de menos de 30.000 cP en comparación con los agentes de curado comerciales actuales.

### 5 Ejemplo 2 - Preparación de una imprimación para metales (1) usando el agente de curado del ejemplo 1

Se prepara una imprimación para metales mezclando 983,2 g del componente A con 86,6 g del componente B. La composición resultante se mezcla con agua en una cantidad suficiente para conseguir una viscosidad de pulverización de 65 kU.

10 La formulación de los componentes A y B se muestra a continuación en la tabla 2. Se pusieron a prueba las propiedades de la película seca y el rendimiento en niebla salina y se muestran a continuación en las tablas 2A, 2B y la tabla 4.

15 Los siguientes nombres químicos se describen a continuación:

El desespumante EFKA 2526 está disponible en el mercado de BASF (Compañía) de Florham Park, Nueva Jersey.

Anti-Terra U 100 es una sal de poliaminaamida insaturada y poliésteres ácidos, y está disponible en el mercado de Byk Additives and Instruments de Austin, Texas.

20 Ti-Pure R-960 es un dióxido de titanio rutilo, un pigmento, y está disponible en el mercado de Dupont de Wilmington, Delaware.

Sparmite A Barytes es un sulfato de bario, un pigmento extensor, y está disponible en el mercado de Ribelin of Garland, Texas.

10ES Wollastocoat es un metasilicato de calcio,  $\text{CaSiO}_3$ , y está disponible en el mercado de Nyco Minerals, Inc. de Willsboro, Nueva York.

25 Disparlon L-1982N es un poliacrilato y está disponible en el mercado de King Industries, Inc. de Norwalk, Connecticut.

HALOX SW-111 es fosfosilicato de estroncio, un inhibidor de la corrosión, y está disponible en el mercado de ICL/Advanced Additives of Hammond, Indiana.

El silano Coat-o-sil 11770 es beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriatoxisilano y está disponible en el mercado de Momentive Performance Materials de Columbus, Ohio.

30 Byk 348 es un siloxano modificado con poliéter, se usa para mejorar la humectación del sustrato, y está disponible en el mercado de Byk Additives and Instruments de Austin, Texas.

**Tabla 2**

<b>Componente A: MOLER</b>	<b>Peso (g)</b>
EPI-REZ™ 6520-WH-53: 53 % sólidos, dispersión acuosa no iónica de un éter diglicidílico sólido de bisfenol A con un EEW de 515	314,7
Éter propílico de propilenglicol (PnP)	7,3
Éter n-butílico de dipropilenglicol (DPnB)	12,8
Desespumante EFKA 2526	3,1
Anti-Terra U 100	10,5
Ti-Pure R-960	125,9
Sparmite A Barytes	70,3
10ES Wollastocoat	104,9
Disparlon L-1982N	4,2
HALOX SW-111	99,3
Mica molida húmeda, Malla 325	3,1
Dispersar a alta velocidad a 5-6 Hegman, reducir la velocidad mientras continúa mezclando	
EPI-REZ™ 6520-WH-53: 53 % sólidos, dispersión acuosa no iónica de un éter diglicidílico sólido de bisfenol A con un EEW de 515	129
Silano Coat-o-sil 11770	4,5
Byk 348	4,5
Agua	89,1
<b>Total Parte A</b>	<b>983,2</b>
<b>Componente B</b>	
Ejemplo 1 (Control: EPIKURE™ 6870-W-53)	43,3 (113,5)
Agua (Control: Agua)	43,3 (60,8)
<b>Total Parte B (Control: Total Parte B)</b>	<b>86,6 (174,3)</b>

35 Las tablas 3A y 3B muestran que, con baja carga de amina en una formulación de pintura, la formulación de pintura que usa el agente de curado descrito en el presente documento tiene un tiempo de secado rápido, un buen desarrollo de dureza, buena resistencia química a la metiletilcetona (MEK) y una buena adherencia cuando se aplica al metal, en relación con un agente de curado de control disponible en el mercado (el control basado en dispersión, agente de curado EPIKURE™ 6870, disponible en el mercado de Momentive Specialty Chemicals Inc., de Columbus, Ohio).

40

Propiedades de película seca de la imprimación para metales Ejemplo 1

Tabla 3A

Muestra	AHEW (BoS)	a los 14 días de secado al aire		
		Sin Algodón (horas)	Secado en profundidad (horas)	Dureza del lápiz
<b>Control:</b> Agente de curado EPIKURE™ 6870-W-53: 53 % sólidos, dispersión acuosa no iónica de un aducto de poliamina modificada	223	0,5	12,75	H
<b>Ejemplo 1</b>	94	1	6	H

Tabla 3B

Muestra	AHEW	a los 14 días de secado al aire		
		Adherencia rayado cruzado	Impacto directo (pulg- lb)	Frotes dobles MEK
<b>Control:</b> Agente de curado EPIKURE™ 6870-W-53: 53 % sólidos, dispersión acuosa no iónica de un aducto de poliamina modificada	223	5B	12	23
<b>Ejemplo 1</b>	94	5B	24	68

5

La tabla 4 muestra que tenemos una excelente resistencia a la corrosión usando el agente de curado en solución en una formulación de pintura, en relación con el control basado en la dispersión, agente de curado EPIKURE™ 6870-W-53, disponible en el mercado de Momentive Specialty Chemicals Inc. de Columbus, Ohio. Con respecto a los números de la prueba ASTM anteriores, las pruebas se describen más detalladamente a continuación. El tiempo de secado "sin algodón" es el tiempo que tarda el material en estar libre de pegajosidad (el término sin algodón es el resultado del hecho de que esta propiedad a menudo se prueba con fibras de algodón para verificar si hay pegajosidad o adhesividad); "Secado en profundidad" significa que el material está completamente seco y sustancialmente libre de componentes volátiles; "Adherencia rayado cruzado" es la unión del recubrimiento al sustrato, siendo 0B la peor calificación y 5B la mejor calificación o mejor adherencia del recubrimiento al sustrato; impacto directo mide la resistencia del recubrimiento al daño por impacto directo, donde los números más altos indican una mejor resistencia al daño por impacto directo; "Frotes dobles MEK" prueba la resistencia química del recubrimiento a la metiletilcetona y es una prueba estándar de resistencia química, donde el número indica la cantidad de frotes dobles con un paño de algodón empapado con MEK que el recubrimiento pudo soportar antes de exponer el sustrato y donde números más altos indican una mejor resistencia química a MEK.

10

15

20

Para las tablas 4, 8, 9 y 13, según la prueba ASTM, para la formación de ampollas, un 10 indica que no hay ampollas, y los números menores que 10 indican ampollas y los números más bajos corresponden a ampollas más grandes. En particular, un 10 representa que no hay ampollas, un 8 representa el tamaño de ampolla más pequeño que se ve fácilmente a simple vista, y los estándares de ampolla 6, 4 y 2 representan tamaños progresivamente más grandes. D significa denso, M significa medio, F significa pocos, VF significa muy pocos. Para la corrosión, un 10 indica que no hay corrosión y los números menores que 10 indican varios grados de corrosión y los números más pequeños indican más corrosión. Para arrastre, el número corresponde al grado de expansión de la corrosión en un corte en X del recubrimiento, con números más pequeños indicativos de más arrastre o más expansión de la corrosión en el corte en X (son preferentes números más grandes).

30

La prueba de adherencia ASTM D3359-93 implica probar la adherencia del recubrimiento colocando un trozo de cinta adhesiva sensible a la presión sobre un corte en X (A significa método de corte en X), retirar la cinta y evaluar el grado de recubrimiento eliminado por la cinta en una escala de 0 a 5, por lo tanto, de escala 0A a 5A para el método de corte en X. La adherencia de rayado cruzado usa la misma escala excepto con la designación B en contraste con la designación de corte en x de A. Un 5A indica que no se eliminó ningún recubrimiento, un 4A indica que solo se eliminaron trazas de recubrimiento en la intersección del corte x o a lo largo de las líneas del corte x, un 3A indica eliminación irregular a lo largo de incisiones de hasta 1,6 mm en cada lado, un 2A indica una eliminación irregular a lo largo de la mayoría de las incisiones hasta 3,2 mm en cada lado, un 1A indica eliminación de la mayor parte del área de la X debajo de la cinta y un 0A indica eliminación más allá del área de la X.

40

**Tabla 4:** Rendimiento en niebla salina durante 1000 horas de la formulación de imprimación para metales 1 frente a EPIKURE™ 6870-W-53, una dispersión acuosa no iónica con un 53 % de sólidos de un aducto de poliamina modificada.

Muestra	A las 1000 horas en niebla salina				Adherencia húmeda (a 1 hora)	Adherencia seca (a las 24 horas sin niebla salina)
	Ampolla en campo	Corrosión	Ampolla por corte en X	Arrastre		
<b>Control:</b> Agente de curado EPIKURE™ 6870-W-53: 53 % sólidos, dispersión acuosa no iónica de un aducto de poliamina modificada (AHEW = 223)	8VF	10	2M	6	4A	5A
<b>Ejemplo 1 (AHEW = 94)</b>	8VF	10	6M	7	5A	4A

La Tabla 5 muestra que tenemos un tiempo de empleo útil de 2 a 3 horas cuando se usa el agente de curado en una formulación de pintura de la tabla 2. La imprimación para metales de la tabla 2 se pone a prueba para determinar el crecimiento de la viscosidad durante la vida útil. La imprimación se prepara mezclando la formulación descrita en la tabla 2. El crecimiento de la viscosidad se observa durante 4 horas y se registra a continuación, también en la tabla 5.

**Tabla 5**

TIEMPO DE EMPLEO ÚTIL-VISCOSIDAD	
Parte A de la formulación de la tabla 5)	200 gramos.
Ejemplo 1	9 gramos.
Agua DI	36 gramos.
Viscosidad, Unidades Krebs (KU)	65 KU
<b>Aplicación de pintura</b>	
<b>Tiempo</b>	<b>Viscosidad (KU) de la mezcla</b>
Inicial	65
30 min.	64
60 min.	63
90 min.	63
2 horas	63
2½ horas	63
3 horas	69
3½ horas	126
4 horas	136

**Ejemplo comparativo 3:** Preparación de una formulación de pintura transparente usando el agente de curado del ejemplo 1

Se prepara una formulación de pintura transparente mezclando 651,6 g del componente A con 66 g del componente B. La composición resultante se mezcla con agua en una cantidad suficiente para lograr una viscosidad de pulverización menor o igual a 100 kU.

La formulación de los componentes A y B se muestra a continuación en la tabla 6. La erubescencia se pone a prueba y se notifica a continuación en la tabla 7. La tabla 7 muestra que la composición no presenta erubescencia cuando se usa el agente de curado en solución en una formulación de pintura; de hecho, el agente de curado en solución muestra un rendimiento idéntico al de un agente de curado más caro basado en dispersión.

Los siguientes nombres químicos, si aún no se han descrito anteriormente, se describen a continuación:

Dowanol PnB es éter n-butílico de propilenglicol y está disponible en el mercado de The Dow Chemical Company of Midland, Michigan.

Dowanol PPh es un éter fenílico de propilenglicol, propilenfenoxitol, 1-fenoxi-2-propanol, o fenoxiisopropanol, y está disponible en el mercado de The Dow Chemical Company of Midland, Michigan.

Cardura™ E10-P es un éster glicídico de Versatic™ Acid 10, y está disponible en el mercado de Momentive Specialty Chemicals Inc. de Columbus, Ohio.

- 5 Byk 307 es un poli(dimetilsiloxano) modificado con poliéter y está disponible en el mercado de Byk Additives and Instruments de Austin, Texas.

**Tabla 6 Formulación transparente con el ejemplo 1**

<b>Componente A: MOLER</b>	<b>Peso</b>
EPI-REZ™ 6520-WH-53: 53 % sólidos, dispersión acuosa no iónica de un éter diglicídico sólido de bisfenol A con un EEW de 515	541,3
Dovanol PnB	37,8
Dowanol PPh	37,8
Cardura E10-P	14
Byk 307	5,8
Agua	14,9
<b>Total Parte A</b>	<b>651,6</b>
<b>Componente B</b>	
Ejemplo 1 (EPIKURE™ 6870-W-53)	66 (240)
<b>Total Parte B</b>	<b>66 (240)</b>

10 **Tabla 7 Propiedades de la formulación transparente con el ejemplo 1 sobre vidrio**

<b>Ejemplos</b>	<b>Erubescencia</b>
Formulación de pintura transparente con el ejemplo 1	Sin erubescencia
Formulación de pintura del ejemplo 1 usando agente de curado EPIKURE™ 6870-W-53: 53 % sólidos, dispersión acuosa no iónica de un aducto de poliamina modificada	Sin erubescencia

La prueba de erubescencia se realizó en una cámara de Caron a 55 °F/60 % de humedad durante 2 semanas. El agente de curado de control es agente de curado EPIKURE™ 6870-W-53, que es un agente de curado disponible en el mercado con características de erubescencia muy bajas en una película transparente.

- 15 **Ejemplo comparativo 4:** Rendimiento del agente de curado con peso equivalente de hidrógeno de amina superior en relación con el ejemplo 1

20 En el ejemplo comparativo 4, los aductos de epoxi-amina se preparan de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el éter diglicídico de bisfenol A disuelto al 80 % de sólidos en xileno, que tiene un peso equivalente de epoxi de 310 (basado en sólidos), se usa en lugar de un éter diglicídico de bisfenol A disuelto al 90 % de sólidos en xileno, que tiene un peso equivalente de epoxi basado en 240 (usando un exceso de 9 veces de equivalentes de NH<sub>2</sub> por equivalente de epoxi en la formación de aducto) y Huntsman Jeffamine D-230 se reemplaza con Huntsman Jeffamine D-400, para poner a prueba el efecto de un mayor peso equivalente de hidrógeno de amina y una mayor carga de amina sobre las propiedades de la película y la resistencia a la corrosión. El peso equivalente de hidrógeno de amina de este aducto es 121 g/eq (BoS), lo que da como resultado un 30 % más de carga de agente de curado en la formulación de pintura de la tabla 2. Más aún, se comparó un agente de curado de amina a base de agua disponible en el mercado con un peso equivalente de hidrógeno de amina = 140 (BoS), usando también la formulación de pintura de la tabla 2. Estos agentes de curado con mayor peso equivalente de hidrógeno de amina no se comportaron tan bien como el agente de curado del ejemplo 1 para pruebas de niebla salina sobresalientes, debido a la formación de ampollas en la película y a la deficiente adherencia, respectivamente. Esto es evidencia de que el peso equivalente de hidrógeno de amina bajo y la carga de amina baja del ejemplo 1 son necesarios para un buen rendimiento en niebla salina. Los resultados de las pruebas físicas se muestran a continuación en las tablas 8 y 9.

- 35 Las tablas 8 y 9 divulgan que un AHEW bajo y una carga de amina baja en la formulación de pintura de la tabla 2 usando los agentes de curado respectivos enumerados a continuación contribuyen a una resistencia a la corrosión mejorada.

**Tabla 8**

<b>Muestra</b>	<b>AHEW</b>	<b>Adherencia húmeda (a 1 hora)</b>	<b>Adherencia seca (a las 24 horas sin niebla salina)</b>
Recubrimiento usando agente de curado del ejemplo comparativo 4: aducto de etilendiamina con éter diglicídico de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de 310, disuelto en JEFFAMINE™ D-400 y agua	121	4A	5A

40 (continuación)

Muestra	AHEW	Adherencia húmeda (a 1 hora)	Adherencia seca (a las 24 horas sin niebla salina)
Producto que usa agente de curado del ejemplo 1	94	5A	4A
Recubrimiento usando un agente de curado comercial a base de agua	140	0A	0A

Tabla 9

N.º de muestra	AHEW	A las 1000 horas en niebla salina		
		Ampolla en campo	Ampolla por corte en X	Arrastre
Producto que usa agente de curado del ejemplo comparativo 4: aducto de etilendiamina con éter diglicidílico de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de 310, disuelto en JEFFAMINE™ D-400 y agua	121	4M	4M	7
<b>Control:</b>				
Agente de curado EPIKURE™ 6870-W-53: 53 % sólidos, dispersión acuosa no iónica de un aducto de poliamina modificada	223	8VF	2M	6
Producto que usa agente de curado del ejemplo 1	94	10	8F	7
4A, 5A = adherencia aceptable, 0A = muy deficiente adherencia, 4M = ampollas más grandes de concentración significativa, 8F = sólo unas pocas ampollas muy pequeñas, 10 = sin ampollas				

5 **Ejemplos Comparativos 5-10:** Preparación de aductos de amina-epoxi con mayor peso molecular y efecto negativo sobre la absorción de agua

10 En los ejemplos comparativos 5-7, los aductos de epoxi-amina se preparan de la misma manera que en el ejemplo 1, usando niveles variables de exceso de etilendiamina (EDA) como método para variar el peso molecular del aducto. Se observó que usar menos de 8 veces el exceso de equivalentes de NH<sub>2</sub> en EDA en relación con equivalentes de epoxi, al preparar el aducto del ejemplo 1, dio como resultado pesos moleculares promedio en peso de GPC que eran demasiado altos para proporcionar una absorción de agua adecuada para el agente de curado. Por tanto, el aducto está limitado a un peso molecular promedio en peso (Mw) menor de 1150 (determinado usando un estándar de poliestireno) para proporcionar una absorción de agua adecuada. Se requiere un exceso molar de 8 veces o más de equivalentes de NH<sub>2</sub> en relación con el epoxi para lograr la absorción de agua deseada.

15 En particular, el ejemplo comparativo 5 se preparó introduciendo 172 g de una primera poliamina, etilendiamina, en un reactor y rociando con nitrógeno. Mientras se mantiene una capa de nitrógeno, 524 gramos de éter diglicidílico de bisfenol A disuelto al 90 % de sólidos en xileno, que tiene un peso equivalente de epoxi basado en 240 (basado en sólidos) se añaden a la etilendiamina durante 4 horas. La temperatura de la reacción se mantiene a menos de 90 °C mediante enfriamiento. Al finalizar la adición del epoxi, el reactor se agita y se mantiene a 90 °C durante 1 hora. Seguidamente, el reactor se somete a vacío y la etilendiamina y el xileno residuales se destilan hasta que la concentración de etilendiamina es menor de 1000 ppm. Para este aducto se midió el Mw de la tabla 10. El aducto se diluyó de manera similar al ejemplo 1 con Jeffamine D-230 y agua para medir la viscosidad y la absorción de agua de la tabla 10.

25 Los ejemplos comparativos 6, 7 y 8 se preparan igual que el ejemplo 1 siendo la proporción de equivalentes de NH<sub>2</sub> por equivalente de epoxi 6:1, 7:1 y 8:1, respectivamente, en lugar de 9:1 como se menciona en el ejemplo 1. Como con el ejemplo comparativo 5, el Mw del aducto es el Mw notificado en la tabla 10. Los aductos se diluyeron con Jeffamine D-230 y agua, de manera similar al ejemplo 1, para medir la viscosidad y la absorción de agua de la tabla 10.

30 En el ejemplo comparativo 9, se preparó un aducto de epoxi-amina de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto usando un éter diglicidílico de bisfenol A con un EEW de 470 en lugar de un éter diglicidílico de bisfenol A con un EEW de 240 como medio para aumentar el peso molecular del aducto. Este aducto era incompatible con el agua (muy deficiente absorción de agua), proporcionando evidencia adicional de que el aumento del peso molecular perjudica la compatibilidad con el agua y la usabilidad del aducto del agente de curado de epoxi-amina.

40 En el ejemplo comparativo 10, se prepara un aducto de epoxi-amina de la misma manera que en el ejemplo 1 usando 9 equivalentes de NH<sub>2</sub> por equivalente de epoxi en la formación del aducto, excepto usando un éter diglicidílico de bisfenol F con un EEW de 170 en lugar de un éter diglicidílico de bisfenol A con un EEW de 240 como medio para disminuir el peso molecular del aducto. El aducto era incompatible con el agua (muy deficiente absorción de agua), proporcionando evidencia de que la disminución del peso molecular perjudica la compatibilidad con el agua y la usabilidad del aducto del agente de curado de epoxi-amina.

Tabla 10

Muestras	Exceso de EDA (Proporción de equivalentes de NH <sub>2</sub> por equivalente de epoxi usada para fabricar el aducto)	EEW de epoxi en el aducto	Mw promedio en peso de GPC PS-RI	Viscosidad Brookfield (cP, 25 C, 27 a 10)	Absorción de agua (1:1)	Apta/No apta
Ej. comp.: 5	3:1	240	1619	35000	Deficiente (incompatible)	No apta
Ej. comp.: 6	6:1	240	1158	16300	Deficiente (incompatible)	No apta
Ej. comp.: 7	7:1	240	1024	14025	Intermedia (turbia, color blanco lechoso)	Intermedia
Ej. comp.: 8	8:1	240	959	11088	Transparente	Apta
Ejemplo 1	9:1	240	883	10700	Transparente	Apta
Ej. comp.: 9	9:1	470	--	--	Deficiente (incompatible)	No apta
Ej. comp.: 10	9:1	170	--	--	Deficiente (incompatible)	No apta

- 5 En la tabla 10, se demuestra que el peso molecular del aducto es crucial para la compatibilidad del agente de curado con el agua. Cuando la proporción de éter diglicídico de bisfenol A con un EEW de 240 con respecto a etilendiamina (EDA) en la síntesis del aducto es 1:8 o 1:9, el aducto tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 1000 y la composición de agente de curado resultante es soluble en agua en una proporción de 1:1 de agente de curado con respecto a agua en peso. Cuando la proporción de éter diglicídico de bisfenol A con un EEW de 240 con respecto a EDA en la síntesis del aducto es de 1:7, el peso molecular del aducto aumenta a 1024 y la composición de agente de curado resultante no es completamente soluble en agua (turbia, solubilidad intermedia). Cuando la proporción de éter diglicídico de bisfenol A con un EEW de 240 con respecto a EDA es de 1:6, el peso molecular aumenta aún más hasta 1158 y la composición de agente de curado es completamente incompatible con el agua. Análogamente, cuando la proporción de éter diglicídico de bisfenol A con un EEW de 240 con respecto a EDA es de 1:3, el peso molecular aumenta aún más hasta 1619 y la composición de agente de curado sigue siendo incompatible con el agua. En un experimento distinto, el peso molecular del aducto se incrementó usando una resina epoxi sólida más pesada con un EEW de 470 en lugar de 240; este aducto era completamente inmiscible con agua, proporcionando más evidencia de que el aumento del peso molecular del aducto perjudica la compatibilidad con el agua. Sorprendentemente, cuando el peso molecular del aducto se redujo usando un epoxi con un EEW de 170 en lugar de 240, el aducto nuevamente no era compatible con el agua. Esta serie de experimentos demuestra que el peso molecular del aducto es importante para la compatibilidad con el agua del agente de curado, ya que un peso molecular demasiado alto o demasiado bajo empeora la compatibilidad con el agua, que es necesaria para el rendimiento del agente de curado. Los aductos elaborados usando un epoxi de EEW 230-280 y con una proporción de epoxi:EDA de al menos 1:8 en la síntesis del aducto proporcionan un rendimiento superior. Los aductos elaborados usando un epoxi de EEW 230-280 y con una proporción de epoxi:EDA de al menos 1:7 proporcionan un rendimiento marginal y son mejores que los aductos elaborados con una proporción de epoxi:EDA de 1:6 o 1:3.

**Ejemplo comparativo 11:** Preparación de aducto amina-epoxi con mayor peso equivalente de hidrógeno de amina y contenido de nitrógeno

- 30 En el ejemplo comparativo 11, se prepara un aducto de epoxi-amina de la misma manera que en el ejemplo 1 usando 9 equivalentes de NH<sub>2</sub> por equivalente de epoxi en la formación del aducto, excepto usando trietilentetraamina (TETA) en lugar de EDA como medio para aumentar el contenido de nitrógeno del aducto del agente de curado. El color de este aducto es Gardner 6, en lugar de Gardner 2 (ejemplo 1), lo que se cree que se debe al aumento de calor requerido para destilar la amina de alto punto de ebullición (se requieren temperaturas de hasta 240 °C para destilar completamente al vacío la TETA, frente a una temperatura máxima de 180 °C para la destilación de EDA). El rendimiento del recubrimiento de este aducto con respecto al ejemplo 1 se presenta en las tablas 11 y 12 a continuación. Además del efecto negativo sobre el color, el uso de TETA provocó algunas disminuciones en el rendimiento de la película: el recubrimiento era considerablemente más suave después del curado de 14 días (2B frente a H para el ejemplo 1), la resistencia al impacto directo fue considerablemente menor (12 frente a 24) y la resistencia a MEK fue considerablemente peor (23 frotos dobles frente a 68 para el ejemplo 1). Las ampollas en campo

y por corte en X también fueron ligeramente peores con el aducto de TETA en las pruebas en niebla salina. Estos datos demuestran que el aducto de EDA-epóxido es preferente al aducto TETA para reducir costes en la fabricación, para el color del agente de curado (que podría transferirse al recubrimiento en aplicaciones sensibles), para las propiedades generales de la película (particularmente, dureza del lápiz, impacto directo y resistencia a MEK) y para resistencia a la corrosión. La tabla 11 muestra que el uso de la amina de bajo punto de ebullición da como resultado un color más bajo del aducto del agente de curado; La tabla 12 muestra que el uso de EDA como primera poliamina en el aducto proporciona buenos dureza del lápiz, impacto directo y resistencia química MEK en relación con el uso de TETA como primera poliamina; La tabla 13 muestra que la resistencia a la corrosión del agente de curado que usa EDA como primera poliamina en el aducto es mejor que cuando se usa TETA.

**Tabla 11:** Color del aducto de TETA-epóxido frente al ejemplo 1

Muestras de aducto	Color (Gardner)
Ejemplo 1	2
Aducto de TETA con éter diglicidílico de bisfenol A (EEW 240) en Jeffamine™ D-230/agua	6

**Tabla 12:** Propiedades de película seca del aducto de TETA-epóxido frente al ejemplo 1

Muestra	a los 14 días de secado al aire		
	Dureza del lápiz	Impacto directo	Frotos dobles MEK
Ejemplo 1	H	24	68
Aducto de TETA con éter diglicidílico de bisfenol A (EEW 240) en Jeffamine™ D-230/agua	2B	12	23

**Tabla 13.** Comparación de niebla salina de 500 horas del aducto de TETA-epóxido frente al ejemplo 1 y control agente de curado EPIKURE™ 6870-W-53

Muestra	A las 500 horas en niebla salina	
	Ampolla en campo	Ampolla por raspado
Ejemplo 1	10	8VF
Aducto de TETA con éter diglicidílico de bisfenol A (EEW 240) en Jeffamine™ D-230/agua	8VF	8M

Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares, los expertos en la materia observarán que la invención se presta a variaciones no necesariamente ilustradas en el presente documento.

**Tabla 13.** Comparación de niebla salina de 500 horas del aducto de TETA-epóxido frente al ejemplo 1 y control agente de curado EPIKURE™ 6870-W-53

Muestra	A las 500 horas en niebla salina	
	Ampolla en campo	Ampolla por raspado
Ejemplo 1	10	8VF
Aducto de TETA con éter diglicidílico de bisfenol A (EEW 240) en Jeffamine™ D-230/agua	8VF	8M

Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares, los expertos en la materia observarán que la invención se presta a variaciones no necesariamente ilustradas en el presente documento.

#### Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

#### Documentos de patente citados en la descripción

US2008/045659	página 1 línea 20
US2004/242836	página 1 línea 29
US 5. 137. 990	página 12 línea 4
US 6. 451. 898	página 12 línea 4

#### Bibliografía no de patentes

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., Vol. 9, págs. 267-289 página 12 línea 1

REIVINDICACIONES

1. Un agente de curado para recubrimientos epoxi que comprende una composición de:  
un aducto de:
- 5 un éter diglicidílico de un bisfenol que tiene un peso equivalente de epoxi de 200 a 300, y una primera poliamina;  
en donde el aducto tiene un peso molecular promedio en peso (medido de acuerdo con el método divulgado en la descripción) menor que o igual a 1150
- 10 una segunda poliamina diferente de la primera poliamina; y agua;  
en donde la composición es una solución, en donde la composición tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina, basado en sólidos, menor que o igual a 105, y en donde la composición comprende
- 15 del 10 % en peso al 90 % en peso del aducto;  
del 10 % en peso al 90 % en peso de la segunda poliamina; y del 1 % en peso al 50 % en peso de agua, en donde el % en peso total es el 100 % en peso.
2. El agente de curado de la reivindicación 1, en donde el éter diglicidílico del bisfenol tiene un peso equivalente de epoxi de 220 a 285.
3. El agente de curado de la reivindicación 1, en donde el éter diglicidílico del bisfenol tiene un peso equivalente de epoxi de 235 a 263.
- 25 4. El agente de curado de la reivindicación 1, en donde la primera poliamina tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina de 7 a 35.
5. El agente de curado de la reivindicación 4, en donde la primera poliamina tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina de 13 a 27.
- 30 6. El agente de curado de la reivindicación 1, en donde el aducto tiene un peso molecular (medido de acuerdo con el método divulgado en la descripción) de 580 a 1000.
7. El agente de curado de la reivindicación 1, en donde la composición tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina, basado en sólidos, de 50 a 105.
- 35 8. El agente de curado de la reivindicación 7, en donde la composición tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina, basado en sólidos, de 87 a 96.
9. El agente de curado de la reivindicación 1, en donde la primera poliamina es etilendiamina y la segunda poliamina es una polieteramina.
10. El agente de curado de la reivindicación 1, en donde el aducto se forma usando un exceso de primera poliamina con respecto a epoxi en una proporción de equivalentes de epoxi con respecto a equivalentes de NH<sub>2</sub> de 1:8 a 1:40.
- 45 11. El agente de curado de la reivindicación 1, en donde la composición comprende opcionalmente además uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en ácidos, disolventes orgánicos, tensioactivos, cargas, desespumantes, agentes de nivelación, agentes de flujo, agentes humectantes, aceleradores de la velocidad de curado, y combinaciones de los mismos.
- 50 12. El agente de curado de la reivindicación 1, en donde la segunda poliamina tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina de 40 a 120.
13. Una formulación de recubrimiento que comprende el producto de reacción de:
- 55 una resina epoxi curable; y un agente de curado que comprende una composición de:
- un aducto de:
- 60 un éter diglicidílico de un bisfenol que tiene un peso equivalente de epoxi de 200 a 300, y una primera poliamina;
- una segunda poliamina diferente de la primera poliamina; y
- 65 agua;

- en donde la composición es una solución y en donde la composición tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina, basado en sólidos, menor que o igual a 105, y en donde la composición comprende del 10 % en peso al 90 % en peso del aducto;
- 5 del 10 % en peso al 90 % en peso de la segunda poliamina; y del 1 % en peso al 50 % en peso de agua, en donde el % en peso total es el 100 % en peso.
14. La formulación de recubrimiento de la reivindicación 13, en donde la resina epoxi curable se añade en una cantidad de 0,5 a 2 equivalentes de epoxi por equivalente de  $\text{NH}_2$  en la composición.
- 10 15. La formulación de recubrimiento de la reivindicación 13, en donde el agente de curado comprende del 1 % en peso al 99 % en peso de la formulación de recubrimiento.
- 15 16. La formulación de recubrimiento de la reivindicación 13, en donde el producto de reacción comprende además uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en ácidos, disolventes orgánicos, tensioactivos, cargas, desespumantes, agentes de nivelación, agentes de flujo, agentes humectantes, aceleradores de la velocidad de curado, y combinaciones de los mismos.
- 20 17. La formulación de recubrimiento de la reivindicación 15, en donde los uno o más aditivos comprenden menos de o igual al 60 % en peso del porcentaje en peso de la formulación de recubrimiento.