



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 314**

51 Int. Cl.:
C08G 59/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08009315 .6**

96 Fecha de presentación : **21.05.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2123689**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Agentes de curado para resinas epoxi.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2011

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

72 Inventor/es: **Sato, Setsuo;**
Bueno, Ramiro Carielo;
Shigueru Araujo, Alexssander y
Ferreira, Arnaldo

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

ES 2 362 314 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).

DESCRIPCION

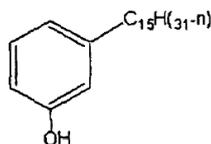
Agentes de curado para resinas epoxi

Campo de la invención

5 La invención se refiere a agentes de curado ("endurecedores") para resinas epoxi. Estos agentes de curado son especialmente útiles para composiciones de revestimiento de baja viscosidad, alto contenido en sólidos y bajo VOC con curado a baja temperatura, buen tiempo libre de adhesividad y resistencia química mejorada.

Estado de la técnica

10 Las fenalcaminas son todavía una clase relativamente joven de agentes de curado para resinas epoxi. Las mismas son productos de la reacción (productos de condensación) de cardanol (I), el cual, químicamente, es un alquil(C₁₅)fenol y un constituyente principal del aceite obtenible a partir de cáscaras de anacardo (CNSL = líquido de cáscaras de anacardo), con aminas alifáticas (primarias o secundarias) y formaldehído.



Cardanol (I)

15 La WO 2004/024792 A1 describe composiciones de revestimiento que comprenden un polímero formador de película que incluye un polímero epoxi, una mezcla de agentes reticulantes y pigmentos. La mezcla de agentes reticulantes comprende (a) al menos un compuesto poliamida-funcional y (b) al menos un compuesto de fenalcamina.

20 Las fenalcaminas (b) son, como ya conoce el experto en la materia, bases de Mannich: el producto de reacción de un aldehído, tal como formaldehído, amina y un compuesto fenólico (véase WO 2004/024792 A1, página 3, líneas 16-18); aminas útiles incluyen etilendiamina (EDA) y dietiltriamina (DETA) (véase WO 2004/024792 A1, página 3, líneas 18-19); el compuesto fenólico es un extracto que contiene cardanol derivado de líquido de cáscaras de anacardo (véase WO 2004/024792 A1, página 3, líneas 19-20).

25 Las poliamidas (a) están basadas en el producto de reacción de ácido graso dimerizado con poliamina, preferentemente poliaminas difuncionales (véase WO 2004/024792 A1, página 4, líneas 4-6); preferentemente las amidas son formadas por una reacción de condensación y la poliamida puede ser sólida, similar a una cera, o líquida (véase WO 2004/024792 A1, página 4, líneas 11-12); las poliamidas (b) tienen preferentemente un índice de amina de 159-175 mg KOH/g (véase WO 2004/024792 A1, página 4, línea 13).

Descripción de la invención

30 El problema enfocado por la presente invención consistió en desarrollar nuevos agentes de curado ("endurecedores") para resinas epoxi. Estos agentes de curado serán útiles para composiciones de revestimiento de baja viscosidad, alto contenido en sólidos y bajo VOC con curado a baja temperatura, buen tiempo libre de adherencia o adhesividad y resistencia química mejorada.

La materia objeto de la presente invención consiste en composiciones endurecedoras para resinas epoxi (= composición de agente de curado para resinas epoxi) que comprende una mezcla de agentes reticulantes que incluye:

35 (a) al menos un compuesto poliamida-funcional, que tiene al menos una función amida y al menos una función amina por molécula, con la condición de que la poliamida (a) es obtenible mediante la reacción de un ácido graso dímero o un éster de alquilo de un ácido graso dímero con al menos una poliamina, y

(b) al menos un compuesto de fenalcamina, que es el producto de condensación de cardanol, formaldehído y una o más aminas al menos difuncionales,

40 con la condición de que el bloque de construcción de ácido graso dímero empleado para obtener el compuesto poliamida-funcional (a) comprende el bloque de construcción de ácido graso monomérico en una cantidad de 20-

60% en peso (basado en la cantidad total del bloque de construcción de ácido graso dímero).

Acidos grasos dímeros y monómeros

5 Como el experto en la materia conocerá, los ácidos grasos dímeros son ácidos carboxílicos obtenibles por oligomerización de ácidos carboxílicos insaturados, generalmente ácidos grasos, tales como ácido oleico, ácido linoleico, ácido erúxico y similares. La oligomerización se efectúa normalmente a temperatura elevada en presencia de un catalizador, por ejemplo de arcilla.

10 Las sustancias obtenidas - ácidos grasos dímeros de calidad técnica - son mezclas en donde predominan los productos de dimerización. Sin embargo, las mezclas también contienen pequeñas cantidades de monómeros (las suma total de monómeros en la mezcla en bruto de los ácidos grasos dímeros es considerada por el experto como "ácidos grasos monómeros") y oligómeros superiores, más especialmente los así llamados "ácidos grasos trímeros". Los ácidos grasos dímeros son productos comercialmente disponibles y están a disposición en varias composiciones y calidades (por ejemplo, bajo el nombre de Empol®, un producto de esta entidad solicitante).

15 Como ya se ha mencionado, los compuestos monoméricos presentes en la mezcla para la producción de ácidos grasos dímeros después de haber sido efectuada la reacción y obtenibles a partir de los mismos mediante procesos basados en la destilación son normalmente referidos por el experto como ácidos grasos monómeros. Los ácidos grasos monómeros no consisten en material de partida sin reaccionar del procedimiento para la producción de ácidos grasos dímeros, sino más bien en productos de una reacción secundaria que contienen pequeñas cantidades de material de partida sin reaccionar. La reacción secundaria conduce a una modificación estructural de los ácidos grasos empleados.

20 La composición de los ácidos grasos monómeros está sujeta a ciertas variaciones con respecto a la naturaleza de los materiales de partida empleados en la producción de los ácidos grasos dímeros. Por ejemplo, el contenido en compuestos que contienen elementos estructurales aromáticos en los ácidos grasos monómeros es particularmente pronunciado cuando se emplea predominantemente ácido linoleico como material de partida.

25 Los ácidos grasos monómeros obtenibles en la producción de ácidos grasos dímeros empleando bien ácido oleico o bien ácido linoleico o una mezcla de ácidos oleico y linoleico (por ejemplo en forma de los así llamados ácidos grasos de tall oil) como material de partida son particularmente preferidos para los fines de la presente invención.

30 Dentro del contexto de la presente invención, el término "ácido graso dímero" se emplea para mezclas que comprenden ácido graso monómero, dímero y trímero como se ha explicado anteriormente. Por tanto, si en la presente invención se menciona el contenido en ácidos grasos monómeros en ácido graso dímero, esto significa el % en peso de los ácidos grasos monoméricos basado en el total del "ácido graso dimérico" (la mezcla de las mono-, di- y tri-especies como se ha explicado anteriormente).

El compuesto poliamida-funcional (a)

35 Como se ha mencionado anteriormente, el compuesto poliamida-funcional (a) tiene al menos una función amida y al menos una función amina primaria y/o secundaria por molécula, y es obtenible mediante la reacción de un ácido graso dímero o un éster de alquilo de un ácido graso dímero con al menos una poliamina. Además, el bloque de construcción de ácido graso dímero empleado para obtener este compuesto poliamida-funcional (a) comprende bloques de construcción de ácido graso monomérico en una cantidad de 20-60% en peso (basado en la cantidad total del bloque de construcción de ácido graso dímero).

40 Las funciones amina de (a) pueden ser primarias (NH₂) y/o secundarias (NH). Debido al hecho de que el compuesto (a) contiene al menos una función amina, estos compuestos (a) pueden ser caracterizados por un valor o índice de amina.

En una modalidad preferida, el bloque de construcción de ácido graso dímero empleado para obtener este compuesto poliamida-funcional (a) comprende bloque de construcción de ácido graso monomérico en una cantidad de 30-50% en peso (basado en la cantidad total del bloque de construcción de ácido graso dímero).

45 La poliamina empleada para obtener el compuesto poliamida-funcional (a) se puede derivar de cualquier poliamina lineal, ramificada, cíclica, aromática o alifática. Ha de entenderse que el término poliamina también incluye diaminas.

50 En una modalidad, la poliamina empleada para obtener el compuesto poliamida-funcional (a) es una diamina o una mezcla de diaminas. En una modalidad preferida, las diaminas se eligen del grupo consistente en etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpenamina (TEPA), m-xililendiamina (MXDA), isoforondiamina.

En otra modalidad preferida, como mezcla de diamina se emplea una mezcla de TETA y TEPA.

El compuesto de fenalcamina (b)

5 Como se ha mencionado anteriormente, el compuesto de fenalcamina (b) es el producto de condensación de un alquilfenol, formaldehído y una o más aminas al menos difuncionales. Preferentemente, el alquilfenol tiene de 3 a 17 átomos de carbono (en especial de 13 a 15 átomos de carbono) y puede estar saturado o insaturado. Además, el alquilfenol puede tener adicionalmente grupos metilo y/u OH. Se prefiere el cardanol como alquilfenol. El cardanol es conocido por el experto en la materia y también definido por la fórmula (I) anterior. En una modalidad, se emplea un cardanol que se obtiene a partir de extracto Líquido de Cáscaras de Anacardo (CNSL).

10 El compuesto de fenalcamina (b) se puede derivar de cualquier poliamina lineal, ramificada, cíclica, aromática o alifática. Ha de entenderse que el término poliamina también incluye diaminas.

En una modalidad la poliamina empleada para obtener el compuesto de fenalcamina (b) es una diamina o una mezcla de diaminas. En una modalidad preferida las diaminas se eligen del grupo consistente en etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpenamina (TEPA), m-xililendiamina (MXDA), isoforondiamina.

15 En otra modalidad preferida como mezcla de diamina se emplea una mezcla de TETA y TEPA.

Ventajas

Las ventajas conseguidas con la composición endurecedora de resinas epoxi - mezcla de componentes (a) y (b) - de la presente invención son:

- 20
- baja viscosidad a 20° C, disminuyendo ello la necesidad de disolventes para ajustar la viscosidad adecuada para la aplicación
 - de utilidad para revestimientos de bajo VOC
 - comportamiento en el curado a baja temperatura
 - tiempo mejorado libre de adhesividad
 - excelente resistencia química

25 Ha de entenderse que la mezcla de compuestos (a) y (b) de la presente invención es una mezcla sinérgica, lo cual significa que los efectos del endurecedor de resinas epoxi que comprende (a) y (b) son mejores en comparación con los efectos de (a) y (b) individualmente.

En una modalidad, la mezcla de (a) y (b) comprende de 5 a 95% de (a) y de 95% a 5% de (b). En una modalidad preferida la mezcla de (a) y (b) comprende de 65 a 75% de (a) y de 35% a 25% de (b).

30 Las mezclas de compuestos (a) y (b) en donde los compuestos (b) están basados en mezclas de TETA y TEPA como bloques de construcción de diamina, muestran buenas propiedades en formulaciones que también contienen resinas epoxi y pigmentos, en tanto que no se observa sedimentación y turbidez durante el almacenamiento.

Ejemplos

Ejemplo 1: Ester de metilo de ácido graso dímero con alto contenido en monómeros

35 En un reactor multiuso de 50 litros, se añadieron 40 kg (135,5 moles) de ésteres de metilo de soja con una distribución típica de ácidos grasos de soja, 3,2 kg de arcilla, 0,14 kg (3,33 moles) de hidróxido de litio monohidratado, se efectuó una purga con nitrógeno durante 5 minutos, se cerró el reactor y se calentó hasta 260° C en una hora. Después de alcanzar 260-270° C, la presión se mantuvo en 6 bares empleando una válvula de control de la presión, se mantuvo el reactor en este estado durante 2 horas para completar la reacción de dimerización. La temperatura se bajó a 150° C y se añadieron 0,7 kg (6,07 moles) de H₃PO₄ al 85% para dividir los jabones de litio durante 1 hora. Se efectuó la filtración empleando un filtro prensa convencional para separar arcilla, catalizador y cualquier otro material sólido. Al término del procedimiento antes descrito se obtuvieron 38,4 kg de dímeros metílicos que tienen 38% de ésteres de metilo de ácido graso monobásico C18, 46,5% de ésteres metílicos de ácido graso dibásico C36, 15,5% de ésteres metílicos de ácido graso tribásico C54, color Gardner = 3,0, índice de acidez = 15

40

mgKOH/g e índice de saponificación = 195 mgKOH/g, viscosidad a 25° C = 80 cps.

Ejemplo 2: Poliamida líquida de baja viscosidad (a)

5 En un reactor multiuso de 50 litros, se añadieron 26,34 kg (86,86 moles) de éster metílico de ácido graso dímero (del ejemplo 1), 11,83 kg (81,03 moles) de TETA y 1,83 kg (9,68 moles) de TEPA. Se efectuó una purga con nitrógeno durante 5 minutos y luego la temperatura se estableció en 100° C. Después de alcanzar 100° C, la temperatura se aumentó a 205° C en 2 horas. Se aplicó un vacío de 650 mm de Hg de presión (relativa) durante 30 minutos y el producto final se enfrió y se desechó. Análisis: color Gradner = 6; índice de amina = 381,9 mgKOH/g; viscosidad Brookfield a 25° C = 3.157 cps.

Ejemplo 3: Condensado de alquilfenol formaldehído amina = fenalcamina (b)

10 En un reactor multiuso de 50 litros, se cargaron 11,16 kg (37,2 moles) de alquil(C₁₅)fenol producido a partir de Líquido de Cáscaras de Anacardo a través de la técnica de Destilación en Recorrido Corto que tiene 90% de isómeros de alquil(C₁₅)fenol (conocidos comercialmente como Cardanoles) y 10% de isómeros de alquil(C₁₅)dihidroxifenol (Cardoles), 2,12 kg (10,7 moles) de paraformaldehído. Se añadieron 3,8 kg (63,8 moles) de etilendiamina lentamente durante 2 horas enfriando el reactor para mantener la temperatura en 80° C como máximo.
15 La temperatura se aumentó a 115° C y luego se hizo reaccionar durante 1 hora, se enfrió el reactor a 90° C y se separó agua por destilación empleando una presión de 650 mm de Hg. Se obtuvieron alrededor de 1,5 kg de destilado. Finalmente se obtuvieron 14,1 kg de agente de curado de resinas epoxi con un color Gardner = 16, Índice de Amina = 287 mg KOH/g, viscosidad Brookfield F2/10 rpm a 25° C = 3.080 cps.

Ejemplo 4: Agente de curado de resinas epoxi: mezcla sinérgica de (a) y (b)

20 En un reactor encamisado de 50 litros, se añadieron 27 kg de poliamida líquida de acuerdo con el ejemplo 2 y se calentó hasta alcanzar 60° C, bajo mezcla y flujo de nitrógeno. A la poliamida líquida reactiva se añadieron 9 kg de condensado de alquilfenol formaldehído amina (de acuerdo con el ejemplo 3) y se mezcló durante 30 minutos. La mezcla final resultante es una resina líquida que fue utilizada en experimentos de aplicación.

Resultados analíticos: color Gardner = 14; índice de amina = 357,0 mg KOH/g; viscosidad Brookfield a 25° C = 5.920 cps.

25 **Ejemplo 5: Formulación de revestimiento empleando agente de curado de resinas epoxi (mezcla sinérgica del ejemplo 4)**

PARTE - A	
Imprimador epoxi rojo:	
Genepoxy 190 (epoxi líquido estándar) ¹⁾	27%
Genepoxy 525/75X (resina epoxi sólida en xileno) ¹⁾	8%
Diluyentes reactivos (alquilglicidiléter) ²⁾	2%
Perenol S5 (agente de deslizamiento) ¹⁾	0,15%
Fosfato de zinc	12%
Xileno	1,65%
Barita	27%
Oxido de hierro (pigmento rojo)	8%
Quartz # 400	10%
Claytone APA (arcilla modificada) ³⁾	0,5%

ES 2 362 314 T3

Rilanit Plus (agente reológico) ¹⁾	0,3%
Perenol E8 (agente liberador del aire) ¹⁾	0,4
iso-Butanol (disolvente)	3%
(sólidos/volumen = 85,3%); densidad específica = 1,80 g/cm ³	
PARTE - B	
Xileno	17,5%
Agente de curado de resinas epoxi (mezcla sinérgica del ejemplo 4)	77%
Capcure EH 30 (acelerador) ¹⁾	5,55%
(sólidos/volumen = 80%); densidad específica = 0,96 g/cm ³	
Proveedores: 1)=Cognis; 2)=Huntsman; 3)=Southern Clay Products Inc.	

PROPIEDADES DE LA FORMULACION

Relación de mezcla

En peso: 9 g de Parte - A, 1 g de Parte - B

En volumen: 5 partes de Parte - A, 1 parte de Parte - B

CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA

Densidad específica (g/m ³)	1,66
Sólidos (volumen)	84,4
Tiempo de empleo útil a 250° C (minutos)	470
Endurecimiento al tacto a 250° C (horas)	16
Secado a un estado duro a 250° C (horas)	36
Viscosidad a 250° C (KU)	103
Brillo a 60° C	70,5

Resistencia química contra:

Acido sulfúrico (10%)	OK
Metiléter de polietilenglicol	OK
Xileno	OK
Agua	OK
Hidróxido sódico 10%	OK

REIVINDICACIONES

1. Composiciones endurecedoras para resinas epoxi (= composición de agente de curado para resinas epoxi) que comprende una mezcla de agentes reticulantes que incluye:
- 5 (a) al menos un compuesto poliamida-funcional, que tiene al menos una función amida y al menos una función amina primaria y/o secundaria por molécula, con la condición de que la poliamida (a) es obtenible mediante la reacción de un ácido graso dímero o un éster de alquilo de un ácido graso dímero con al menos una poliamina, y
- (b) al menos un compuesto de fenalcamina, que es el producto de condensación de un alquilfenol, formaldehído y una o más aminas al menos difuncionales,
- 10 con la condición de que el bloque de construcción de ácido graso dímero empleado para obtener el compuesto poliamida-funcional (a) comprende el bloque de construcción de ácido graso monomérico en una cantidad de 20-60% en peso (basado en la cantidad total del ácido graso dímero).
2. Composiciones según la reivindicación 1, con la condición de que el bloque de construcción de ácido graso dímero empleado para obtener el compuesto poliamida-funcional (a) comprende el bloque de construcción de ácido graso monomérico en una cantidad de 30-50% en peso (basado en la cantidad total del bloque de construcción de ácido graso dímero).
- 15 3. Composiciones según la reivindicación 1 o 2, en donde la poliamida se elige del grupo consistente en etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpenamina (TEPA), m-xililendiamina (MXDA), isoforondiamina.
4. Composiciones según la reivindicación 3, en donde la poliamina es una mezcla de TETA y TEPA.
- 20 5. Composiciones según las reivindicaciones 1 a 4, en donde el bloque de construcción de alquilfenol de la fenalcamina (b) tiene de 3 a 17 átomos de carbono.
6. Composiciones según la reivindicación 5, en donde el bloque de construcción de alquilfenol de la fenalcamina (b) es Cardanol.
7. Composiciones según la reivindicación 6, en donde el Cardanol se obtiene a partir de extracto Líquido de Cáscara de Anacardos (CNSL).
- 25 8. Composiciones según las reivindicaciones 1 a 7, en donde el bloque de construcción de amina al menos difuncional de la fenalcamina (b) se elige del grupo consistente en etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpenamina (TEPA), m-xililendiamina (MXDA), isoforondiamina.
9. Composiciones según la reivindicación 8, en donde el bloque de construcción de amina difuncional es una mezcla de TETA y TEPA.