

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 378**

51 Int. Cl.:
C08J 3/03

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08773576 .7**

96 Fecha de presentación: **23.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2160434**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **DISPERSIÓN DE RESINAS.**

30 Prioridad:
25.06.2007 DE 102007029531

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.11.2011

73 Titular/es:
**Momentive Specialty Chemicals GmbH
GENNAER STRASSE 2-4
58642 ISERLOHN-LETMATHE, DE**

72 Inventor/es:
**KUHLMANN, Gunda;
BLÖTZ, Andreas;
ROMAHN, Carsten y
SCHWAB, Michael**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 369 378 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).

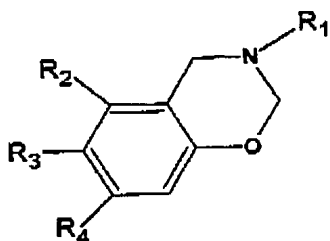
DESCRIPCIÓN

Dispersión de resinas

5 Para la producción de impregnaciones de piezas componentes o constructivas se utilizan unas dispersiones de resinas, que actualmente se componen por regla general a base de resoles acuosos o dispersiones acuosas de acrilatos. Así, las dispersiones constituidas sobre la base de resoles son diluibles con agua, no obstante, éstas, al endurecerse, desprenden formaldehído, con lo cual una producción se puede realizar solamente en instalaciones especialmente estructuradas para ello. Las dispersiones de acrilatos se pueden endurecer sin emisión de sustancias contaminantes para el medio ambiente, pero los productos endurecidos tienen una pequeña temperatura de transición vítrea.

10 Se conocen a partir del estado de la técnica unas dispersiones constituidas sobre la base de resinas epoxídicas y de novolacas. Así, el documento de patente japonesa JP 58-027716 describe un procedimiento para la producción de una dispersión de una mezcla de una resina fenólica y de una novolaca y de una amina (en particular imidazol) como agente endurecedor para una resina epoxídica. Además, a partir del documento de patente reformada de los EE.UU. US RE37.023 se conoce una dispersión a base de un resol y de una resina de BPA (bisfenol A) eterificada, utilizándose también disolventes.

15 Además, a partir del documento de solicitud de patente internacional WO2007/118645 se conocen unas dispersiones acuosas de resinas, que contienen los siguientes componentes:



realizándose que

20 **R₁** es: un radical aromático mono- o polinuclear sin sustituir o un radical aromático mono- o polinuclear sustituido con grupos amino y/o grupos ciano y/o grupos de nitrilo y/o con cadenas de carbonos de C₂ a C₁₂ alifáticas saturadas y/o insaturadas;

R₂, R₃ y R₄ son: hidrógeno, radicales alquilo con hasta 15 átomos de C o un radical aromático, pudiendo los **R₂, R₃ y R₄** ser iguales o diferentes entre sí,

25 un agente dispersante concomitante constituido sobre la base de resinas epoxídicas y/o de resinas de novolacas, y un agente tensioactivo.

La misión del invento aquí presentado consiste en poner a disposición unas dispersiones de resinas en cuya elaboración se evite la puesta en libertad de sustancias que contaminen al medio ambiente.

El problema planteado por esta misión se resuelve conforme al invento mediante las características de la reivindicación 1.

30 Como la resina epoxídica del componente (I) se pueden emplear todas las resinas epoxídicas que tengan por lo menos dos grupos epóxido por molécula, cuya región de fusión se encuentra preferiblemente por debajo de 90 °C. En el caso de la utilización de resinas epoxídicas con una región de fusión más alta se pueden establecer dificultades técnicas de procedimiento a causa de la elevada viscosidad de la resina epoxídica utilizada. Se prefieren a su vez unos compuestos epoxídicos, que son líquidos a la temperatura ambiente, tales como éteres diglicidílicos de bisfenoles o resinas previamente prolongadas, constituidas sobre la base de éteres diglicidílicos de bisfenol A. Se prefieren en particular 35 unas resinas de baja viscosidad tales como resinas epoxídicas constituidas sobre la base de cicloolefinas o tetraglicidil-dianilina o sino también mezclas de resinas epoxídicas sólidas, tales como p.ej. novolacas epoxidadas con unos denominados diluyentes reactivos. Las resinas epoxídicas pueden estar modificadas eventualmente con otros polímeros tales como p.ej. poliésteres, acrilatos, polímeros de siliconas o derivados polivinílicos.

40 Como la novolaca del componente (I) pasan a emplearse unos copolímeros, preparados en un medio ácido, de compuestos fenólicos y de un aldehído, en cuya preparación la relación del compuesto fenólico al aldehído es preferiblemente de 1:0,4 hasta 1:0,8. Estos copolímeros se pueden producir de un modo exento de monómeros. En el caso de una relación mayor que 1:0,8, la novolaca resultante es demasiado altamente viscosa y en el caso de una relación menor que 1:0,4 las resinas son demasiado solubles en agua y por consiguiente más difíciles de dispersar.

Como compuestos fenólicos se pueden emplear fenoles mono- o polinucleares o mezclas de la clase de compuestos mencionados y ciertamente pueden ser unos fenoles tanto mono- como polinucleares. Ejemplos de ellos son el fenol propiamente dicho como variante preferida, así como sus homólogos sustituidos con alquilo, tales como o-, m- o p-cresol, xilenos o fenoles alquilados con radicales más altos, además fenoles sustituidos con halógenos, tales como cloro- o bromo-fenol, y fenoles polivalentes tales como resorcinol o pirocatecol, así como fenoles polinucleares tales como naftoles, bisfenol A o bisfenol F.

El fenol o respectivamente el componente fenólico se hace reaccionar con un aldehído, en particular formaldehído, o con un compuesto que desprende formaldehído, para dar la novolaca deseada. Las novolacas pueden ser modificadas mediante usuales agentes de modificación, tales como p.ej. resinas epoxídicas, cauchos, un poli(vinil-butiral) y aditivos inorgánicos.

La proporción de la resina epoxídica es de 30 a 100 por ciento en peso, y la de la novolaca es de 70-30 por ciento en peso, referida a la masa de ambos componentes de resinas. La producción de una dispersión pura de resina epoxídica tiene la ventaja de que ésta se puede poner a disposición de un modo ajustado a las necesidades para la mezclado p.ej. con otras dispersiones. Se prefieren no obstante unas dispersiones de resinas con 30 a 80 por ciento en peso de una resina epoxídica, puesto que la novolaca actúa como un agente endurecedor para la resina epoxídica y por consiguiente no se necesita ningún agente endurecedor adicional. Se prefiere a su vez de 50 a 80 por ciento en peso de la resina epoxídica, con lo cual se consigue un valor óptimo de la densidad de la red.

Como otro componente (II) la dispersión acuosa de resinas conforme al invento contiene de 4 a 18, de manera preferida de 3 a 10 por ciento en peso, referido a la masa total, de un agente dispersante concomitante constituido sobre la base de un compuesto etoxilado de aceite de ricino, un compuesto etoxilado de aceite de ricino hidrogenado, un compuesto etoxilado de un alquilfenol, un compuesto etoxilado de un alcohol graso, un compuesto etoxilado de ácido oleico, un compuesto etoxilado de un oxoalcohol, un compuesto etoxilado de un alcohol graso y/o un poli(alcohol vinílico). Una proporción menor que 4 % en peso del agente dispersante concomitante no muestra ningún suficiente efecto y en el caso de una proporción mayor que 18 % en peso se empeoran las propiedades finales, tales como p.ej. la solubilidad en agua del producto endurecido.

Es especialmente preferido que se utilice un poli(alcohol vinílico), que actúa tanto como agente emulsionante y también como coloide protector. A su vez es preferido que el poli(alcohol vinílico) tenga un grado de hidrólisis de 80 a 95 % y un peso molecular de 30.000 a 70.000 g/mol, lo cual repercute positivamente sobre la estabilidad de la emulsión.

Además, la dispersión de resinas conforme al invento puede contener como otro componente por lo menos un agente estabilizador – de manera preferida en una concentración de 0,2 a 2 % en peso referida a la masa de la mezcla total – constituido sobre la base de alcoholes de alto peso molecular o también de derivados de celulosa, almidones, dextrina, un poli(ácido acrílico) y/o sus sales de copolímeros, una poli(N-vinilmetil-acetamida), copolímeros de vinil-pirrolidona y/o coloides protectores de Stimme. Por consiguiente, se aumenta la estabilidad de la dispersión. Es especialmente preferido a su vez que el agente estabilizador sea una metoxi-celulosa, puesto que este agente estabilizador ya actúa en el caso de concentraciones pequeñísimas.

También, la dispersión de resinas conforme al invento puede contener otros componentes, tales como sustancias que aceleran la reacción de endurecimiento, tales como p.ej. ácidos de Lewis o imidazoles en una proporción de 0 a 1,5 % en peso, referida a la masa de la mezcla total. Presentan ventaja a su vez unos imidazoles que, aparte del efecto acelerador, garantizan también todavía una alta estabilidad de la dispersión acelerada, durante varias horas hasta algunos días.

Además, la dispersión de resinas conforme al invento puede contener unos agentes auxiliares de elaboración en una concentración preferente de 0,05 a 3 % en peso referida a la masa de la mezcla total, tales como unos agentes de igualación destinados al mejoramiento de la formación de películas o sino también unas sustancias destinadas al ajuste de propiedades especiales tales como p.ej. dispersiones de acrilatos destinadas a la elevación de la flexibilidad. A modo de ejemplo, se mencionará la utilización de etilenglicol y/o de un poli(dimetilsiloxano). También se puede concebir la adición de colorantes, agentes humectantes y catalizadores como otras sustancias aditivas.

La dispersión de resinas conforme al invento tiene de manera preferida una concentración de materiales sólidos de 30-50 %. Sin embargo, son posibles también – dependiendo del sector de uso – unas menores concentraciones de materiales sólidos (de aproximadamente 10 %).

La producción de la dispersión de resinas conforme al invento constituida sobre la base de resinas epoxídicas y de resinas de novolacas así como de otras sustancias aditivas se puede efectuar por medio de un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a. mezclado de por lo menos el agente dispersante concomitante con el componente (I) que esencialmente se encuentra en la masa fundida y

- b. mezcla de agua y eventualmente de otras sustancias aditivas a unas temperaturas < 100 °C con la mezcla obtenida en la etapa a)

5 De manera preferida, el componente (I) es fundido a unas temperaturas comprendidas entre 90 y 150 °C, de manera preferida hasta de 125 °C, para que se pueda excluir con seguridad una reacción prematura de los componentes. Este intervalo de temperaturas es favorable también por motivos de la viscosidad, para que se consiga una mezcla homogénea del componente (I). Se añade el agente dispersante concomitante y la mezcla se enfría a < 100 °C. A continuación se efectúa la adición de agua, preferiblemente de 25 % - 50 % referido a la masa total. Mediando agitación y enfriamiento se efectúa eventualmente otra adición de agua. El contenido de resina sólida es de manera preferida de 30 a 50 %.

10 Generalmente, no tiene ninguna importancia saber en qué orden de sucesión y con qué temperatura se mezclan entre sí el agente dispersante concomitante y el componente (I) o respectivamente el agua con las otras sustancias aditivas.

Se prefiere especialmente que en la etapa b) se añada el agente estabilizador, con lo que es posible la utilización de agentes estabilizadores sensibles térmicamente.

15 Constituye además una ventaja el hecho de que, después de haberse obtenido la mezcla en la etapa b), a la dispersión de resinas se le añadan y mezclen todavía otras sustancias aditivas tales como catalizadores, colorantes y agentes humectantes.

20 Sin embargo, también es posible que la producción de la dispersión acuosa de resinas conforme al invento, constituida sobre la base de resinas epoxídicas y de resinas de novolacas así como de otras sustancias aditivas, se efectúe de tal manera que los componentes (I), (II) y (III) de la dispersión de resinas y el agua se mezclen entre sí mediante incorporación de energía de cizalladura. De esta manera se puede prescindir del calentamiento de los componentes y se pueden evitar los problemas vinculados con éste en lo que se refiere a la manipulación.

25 Para este procedimiento, llevado a cabo p.ej. en molinos de dispersamiento o turbomezcladores internos, se dispone previamente el agua y se añade el agente dispersante concomitante y eventualmente otras sustancias aditivas. Mediando agitación, se añaden luego la resina epoxídica y la novolaca y se incorpora energía de cizalladura en medida suficiente.

30 La dispersión acuosa de resinas conforme al invento, no reticulada, se puede aplicar sobre superficies textiles, minerales, metálicas o también de materiales sintéticos, en forma de fibras, velos, tejidos de telar, lanas o superficies lisas, de una manera sencilla y sin complicaciones, p.ej. mediante aplicación por extensión con brocha, por atomización o con rasqueta, con lo cual éstas son luego modificadas. Pueden realizarse a continuación unos procesos de desecación. Durante y también después de la reticulación no se libera nada de formaldehído ni de otro disolvente, lo cual sería molesto para el medio ambiente o respectivamente por olores. El sector de uso de los resoles y acrilatos solubles en agua se puede cubrir ahora mediante la dispersión de resinas conforme al invento.

Con ayuda de un Ejemplo de realización se va a describir el invento con mayor detalle:

35 En un matraz que tiene una capacidad de 2 l, provisto de un agitador, un termómetro, un embudo de goteo y una seta de calefacción, se calientan a aproximadamente 110 °C 120 g de una novolaca y 280 g de una resina epoxídica en el transcurso de 60 min. Luego se añaden 290 g de una solución al 23,5 por ciento de un poli(alcohol vinílico) en agua, en el transcurso de 30 minutos mediando agitación. En tal caso la temperatura es mantenida a aproximadamente 75-85 °C. A continuación se añaden dosificadamente 310 g de agua mediando agitación a aproximadamente 75-85 °C en el transcurso de 90 min. La dispersión formada es enfriada lentamente hasta aproximadamente 40 °C. La dispersión tiene
40 una viscosidad a 20 °C de 5.080 mPas y un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 47,6 %.

REIVINDICACIONES

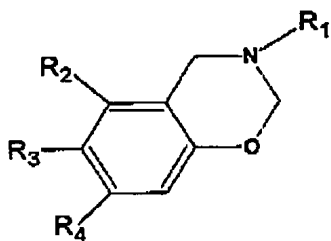
1. Dispersión acuosa de resinas constituida sobre la base de resinas epoxídicas y de resinas de novolacas así como de otras sustancias aditivas, caracterizada porque la dispersión de resinas contiene

5 (I) de 30 a 100 por ciento en peso de una resina epoxídica y 0-70 por ciento en peso de una resina de novolaca, referido a la masa de ambos componentes de resinas, así como

10 (II) de 4 a 18 por ciento en peso, referido a la masa total, de un agente dispersante concomitante constituido sobre la base de un compuesto etoxilado de aceite de ricino, un compuesto etoxilado de aceite de ricino hidrogenado, un compuesto etoxilado de un alquilfenol, un compuesto etoxilado de un alcohol graso, un compuesto etoxilado de ácido oleico, un compuesto etoxilado de un oxoalcohol, un compuesto alcoxilado de un alcohol graso y/o un poli(alcohol vinílico), y

(III) eventualmente de 0 a 20 por ciento en peso, referido a la masa total, de otras sustancias aditivas usuales,

estando excluida la utilización de



15 realizándose que

R₁ es: un radical aromático mono- o polinuclear sin sustituir o un radical aromático mono- o polinuclear sustituido con grupos amino y/o grupos ciano y/o grupos de nitrilo y/o con cadenas de carbonos de C₂ a C₁₂ alifáticas saturadas y/o insaturadas;

20 **R₂**, **R₃** y **R₄** son: hidrógeno, radicales alquilo con hasta 15 átomos de C o un radical aromático, pudiendo los **R₂**, **R₃** y **R₄** ser iguales o diferentes entre sí.

2. Dispersión acuosa de resinas constituida sobre la base de resinas epoxídicas y de resinas de novolacas así como de otras sustancias aditivas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la dispersión de resinas contiene

(I) de 30 a 80 por ciento en peso de una resina epoxídica y 70-20 por ciento en peso de una resina de novolaca, referido a la masa de ambos componentes de resinas, así como

25 (II) de 4 a 18 por ciento en peso referido a la masa total, de un agente dispersante concomitante constituido sobre la base de un compuesto etoxilado de aceite de ricino, un compuesto etoxilado de aceite de ricino hidrogenado, un compuesto etoxilado de un alquilfenol, un compuesto etoxilado de un alcohol graso, un compuesto etoxilado de ácido oleico, un compuesto etoxilado de un oxoalcohol, un compuesto alcoxilado de un alcohol graso y/o un poli(alcohol vinílico), y

30 (III) eventualmente de 0 a 20 por ciento en peso, referido a la masa total, de otras sustancias aditivas usuales.

3. Dispersión de resinas de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque la región de fusión de la resina epoxídica es de < 90 °C.

35 4. Dispersión de resinas de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque la resina de novolaca es una resina de fenol y formaldehído, en el caso de cuya preparación la relación de fenol a formaldehído es de 1:0,4 a 1:0,8.

5. Dispersión de resinas de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque la proporción del agente dispersante concomitante es de 4 a 10 % en peso, referida a la masa total.

6. Dispersión de resinas de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque como otra sustancia aditiva está contenido un agente estabilizador.

7. Dispersión de resinas de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada porque como otra sustancia aditiva están contenidos un catalizador, colorantes o agentes humectantes.
8. Procedimiento para la producción de una dispersión acuosa de resinas constituida sobre la base de resinas epoxídicas y de resinas de novolacas así como de otras sustancias aditivas, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) mezcla de por lo menos el agente dispersante concomitante con el 30 hasta 100 por ciento en peso de una resina epoxídica y el 0-70 por ciento en peso de una resina de novolaca que se encuentran esencialmente en la masa fundida, referido a la masa de ambos componentes de resinas y
- b) mezcla del agua y eventualmente de otras sustancias aditivas a unas temperaturas < 100 °C con la mezcla obtenida en la etapa a).
- 10 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque en la etapa b) se añade como sustancia aditiva un agente estabilizador.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 y/o 9, caracterizado porque después de haber obtenido la mezcla en la etapa b), a la dispersión de resinas se le añaden y mezclan todavía otras sustancias aditivas.
- 15 11. Procedimiento para la producción de una dispersión acuosa de resinas constituida sobre la base de resinas epoxídicas y de resinas de novolacas así como de otras sustancias aditivas, caracterizado porque se mezclan entre sí
- (I) de 30 a 100 por ciento en peso de una resina epoxídica y 0-70 por ciento en peso de una resina de novolaca, referido a la masa de ambos componentes de resinas, así como
- (II) de 4 a 18 por ciento en peso, referido a la masa total, de un agente dispersante concomitante constituido sobre la base de un compuesto etoxilado de aceite de ricino, un compuesto etoxilado de aceite de ricino hidrogenado, un compuesto etoxilado de un alquilfenol, un compuesto etoxilado de un alcohol graso, un compuesto etoxilado de ácido oleico, un compuesto etoxilado de un oxoalcohol, un compuesto alcoxilado de un alcohol graso y/o un poli(alcohol vinílico), y
- 20 (III) eventualmente de 0 a 20 por ciento en peso, referido a la masa total, de otras sustancias aditivas usuales, y agua, mediante incorporación de energía de cizalladura.
- 25 12. Producto que tiene una capa superficial no reticulada o reticulada, que se ha producido mediante aplicación de las dispersiones de resinas de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones.
13. Utilización de las dispersiones acuosas de resinas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7, para la modificación de superficies textiles, minerales, metálicas o de materiales sintéticos en forma de fibras, velos, tejidos de telar, lanas o superficies lisas.