

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 861**

51 Int. Cl.:

C07C 47/542 (2006.01)
B01J 27/12 (2006.01)
C07C 45/49 (2006.01)
C07C 211/14 (2006.01)
C07C 211/18 (2006.01)
C07C 211/27 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2013 PCT/JP2013/063786**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO2013179915**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2013 E 13797787 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2857378**

54 Título: **Aldehído aromático, agente de curado de resina epoxi que comprende aldehído aromático, y composición de resina epoxi que comprende el mismo**

30 Prioridad:

29.05.2012 JP 2012121735

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2017

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

KITAMURA, MITSUHARU;
MATSUURA, YUTAKA;
KUWAHARA, HISAYUKI;
WADA, TOMOTAKA y
ASAI, YUIGA

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 613 861 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

5 Aldehído aromático, agente de curado de resina epoxi que comprende aldehído aromático, y composición de resina epoxi que comprende el mismo

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un aldehído aromático, en particular a un aldehído aromático útil como materia prima para producir diversos tipos de materias primas químicas industriales, productos farmacéuticos, productos agroquímicos, materiales funcionales ópticos y materiales funcionales electrónicos. La presente invención se refiere además a un agente de curado de resina epoxi que comprende el aldehído aromático y a una composición de resina epoxi que comprende el agente de curado de resina epoxi, particularmente a un agente de curado de resina epoxi adecuado para aplicaciones de revestimiento y aplicaciones de ingeniería civil y construcción y a una composición
15 resina epoxi que comprende el agente de curado de resina epoxi.

Estado de la técnica

20 Son bien conocidos diversos tipos de compuestos de poliamina que se utilizan ampliamente como agentes de curado de resina epoxi y sus materias primas (por ejemplo, véase la bibliografía de patente 1). Las composiciones de resina epoxi que utilizan estos agentes de curado de resina epoxi se utilizan ampliamente en los campos de recubrimiento tales como revestimientos anticorrosivos para buques marinos, puentes y estructuras de hierro en tierra o mar y en los campos de ingeniería civil y construcción tales como revestimientos, refuerzos y reparación de estructuras de hormigón, materiales para suelo de edificios, revestimientos para redes de suministro de agua y
25 alcantarillado, materiales de pavimento y agentes adhesivos.

Los agentes de curado de resina epoxi que utilizan como materia prima una poliamina alifática lineal tal como dietilentriamina y trietilentetramina o xililendiamina entre diversos tipos de compuestos de poliamina pueden impartir un mejor curado a las composiciones de resina epoxi y también pueden impartir un buen comportamiento y propiedades físicas a películas de revestimiento curadas con resina epoxi y materiales curados con resina epoxi, en comparación a los agentes de curado de resina epoxi que utilizan como materia prima otros compuestos de poliamina (por ejemplo, véase Literatura no de patentes 1).

30 Lista de citaciones

35 Literatura de Patentes

Literatura de Patentes 1: Patente Japonesa abierta a inspección pública No. 58-109567

40 Literatura no de Patentes

Literatura no de Patentes 1: "General Introduction to Epoxy Resins, Basic Edition I" ("Introducción General a las Resinas Epoxi, Edición Básica I"), editada y publicada por The Japan Society of Epoxy Resin Technology, 2003 (en japonés).

45 Además, el documento JP2000.212255 describe el uso, entre otros, de benzaldehídos que tienen un sustituyente alquilo C1-C3 unido al anillo de fenilo para la preparación de agentes de resina epoxi.

50 Resumen de la invención

Problema técnico

55 Sin embargo, las composiciones de resina epoxi que comprenden un agente de curado de resina epoxi que utiliza xililendiamina como materia prima son susceptibles de absorber dióxido de carbono y vapor de agua en el aire formando una sal de carbamato y una sal de carbonato. La formación de una sal de carbamato o una sal de carbonato plantea problemas al provocar la reducción del rendimiento, el deterioro de las propiedades de la superficie (suavidad, brillo) y la reducción de la propiedad de secado de las películas de revestimiento curadas con resina epoxi y la reducción de las propiedades físicas y de adhesión de materiales curados con resina epoxi, junto con el problema de causar blanqueamiento debido a la reducción de la resistencia al agua y deterioro de la
60 apariencia.

Con el fin de mejorar las propiedades de la superficie, la propiedad de secado y la resistencia al agua de las películas de recubrimiento de resina epoxi y los materiales curados con resina epoxi, se usan diversos tipos de aditivos. Sin embargo, algunos aditivos plantean los siguientes problemas: la mejora de la resistencia al agua es insuficiente mientras las propiedades de la superficie y la propiedad de secado se pueden mejorar; la mejora de las propiedades de la superficie y de la propiedad de secado es insuficiente mientras se puede mejorar la resistencia al agua; y se reduce la transparencia y la adhesión de una película de revestimiento de resina epoxi a un material de
65

base, mientras se pueden mejorar las propiedades de la superficie, la propiedad de secado y la resistencia al agua.

Teniendo en cuenta la situación anterior, el problema técnico de la presente invención es proporcionar un nuevo compuesto de aldehído aromático capaz de proporcionar una película de revestimiento de resina epoxi y un material curado con resina epoxi que satisface todas las excelentes propiedades de superficie (suavidad, brillo), la propiedad de secado, la resistencia al agua, la transparencia y la adhesión, y un agente de curado de resina epoxi y una composición de resina epoxi que comprende el compuesto de aldehído aromático.

Solución al problema

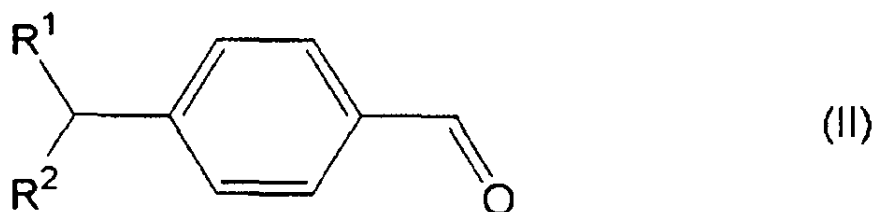
Como resultado de estudios exhaustivos para resolver el problema anterior, los presentes inventores han encontrado que el uso de una composición de resina epoxi que comprende un agente de curado de resina epoxi que comprende un compuesto de poliamina y un aldehído aromático que tiene una estructura específica permite proporcionar una película de revestimiento de resina epoxi y un material curado con resina epoxi que satisface todas las excelentes propiedades de superficie, la propiedad de secado, la resistencia al agua, la transparencia y la adhesión.

Es decir, la presente invención es como consta a continuación.

[1] Un aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado, en el que el grupo alquilo ramificado tiene de 10 a 14 átomos de carbono.

[2] El aldehído aromático de acuerdo con lo anterior [1], que está representado por la siguiente fórmula general (II):

[Fórmula I]

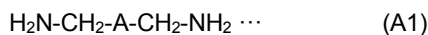


(En la que R¹ y R² representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y un número total de átomos de carbono de R¹ y R² es de 9 a 13.)

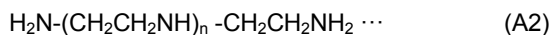
[3] El aldehído aromático de acuerdo con lo anterior [1] o [2], que es uno o más seleccionados del grupo que consiste en 4- (dodecan-6-il) benzaldehído y 4- (dodecan-5-il) benzaldehído.

[4] Un agente de curado de resina epoxi, que comprende (A) un compuesto de poliamina y (B) un aldehído aromático de acuerdo con cualquiera de los anteriores [1] a [3].

[5] El agente de curado de resina epoxi de acuerdo con lo anterior [4], donde (A) el compuesto de poliamina es uno o más seleccionados del grupo que consiste en poliaminas representadas por la siguiente fórmula general (A1), poliaminas alifáticas lineales representadas por la siguiente fórmula general (A2) y los compuestos obtenidos por adición de una poliamina representada por la siguiente fórmula general (A1) o (A2) a un compuesto que tiene al menos un grupo glicídilo en una molécula del mismo:



en la que A representa un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno; y



en la que n representa un número entero de 0 a 4.

[6] Una composición de resina epoxi, que comprende un agente de curado de resina epoxi de acuerdo con el anterior [4] o [5].

[7] La composición de resina epoxi de acuerdo con el anterior [6], utilizada para recubrimiento o para ingeniería civil y construcción.

[8] Una película de revestimiento curada con resina epoxi, que se obtiene curando la composición de resina epoxi para recubrimiento de acuerdo con el anterior [7].

[9] Un material curado con resina epoxi, que se obtiene curando la composición de resina epoxi para ingeniería civil y construcción de acuerdo con el anterior [7].

[10] Un método para producir un aldehído aromático de acuerdo con cualquiera de los anteriores [1] a [3], comprendiendo el método una etapa de formilación de un compuesto aromático que tiene un grupo alquilo ramificado, el cual tiene de 10 a 14 átomos de carbono con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro.

Efectos ventajosos de la invención

La composición de resina epoxi que comprende un agente de curado de resina epoxi que comprende el aldehído aromático de acuerdo con la presente invención puede proporcionar una película de recubrimiento de resina epoxi y un material curado con resina epoxi que satisface todas las excelentes propiedades de la superficie (suavidad, brillo), resistencia al agua, transparencia y adherencia.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La Figura 1 muestra el resultado de una medición de dept135-NMR en el Componente 1 (4-(dodecan-6-il) benzaldehído) en el Ejemplo 1.
 [Figura 2] La Figura 2 muestra el resultado de una medición de HSQC-NMR en el Componente 1 del Ejemplo 1.
 [Figura 3] La Figura 3 muestra el resultado de una medición de H2BC-NMR en el Componente 1 en el Ejemplo 1.
 [Figura 4] La Figura 4 es una vista ampliada de la parte de 0,2 a 2,7 ppm (la parte relevante para un grupo alquilo) de la parte del resultado de la medición en la Figura 3.
 [Figura 5] La Figura 5 muestra el resultado de un estudio sobre compuestos candidatos a isómeros usando el resultado de la medición de la Figura 4.
 [Figura 6] La Figura 6 muestra el resultado de una medición de HMBC-NMR en el Componente 1 en el Ejemplo 1.
 [Figura 7] La Figura 7 muestra el resultado de una medición de dept135-NMR en el Componente 2 (4-(dodecan-5-il) benzaldehído) en el Ejemplo 1.
 [Figura 8] La Figura 8 muestra el resultado de una medición de HSQC-NMR en el Componente 2 en el Ejemplo 1.
 [Figura 9] La Figura 9 muestra el resultado de una medición de H2BC-NMR en el Componente 2 en el Ejemplo 1.
 [Figura 10] La Figura 10 es una vista ampliada de la parte de 0,2 a 2,9 ppm (la parte relevante para un grupo alquilo) del resultado de la medición en la Figura 9.
 [Figura 11] La Figura 11 muestra el resultado de un estudio sobre compuestos candidatos a isómeros usando el resultado de la medición de la Figura 10.
 [Figura 12] La Figura 12 muestra el resultado de una medición de HMBC-NMR en el Componente 2 en el Ejemplo 1.

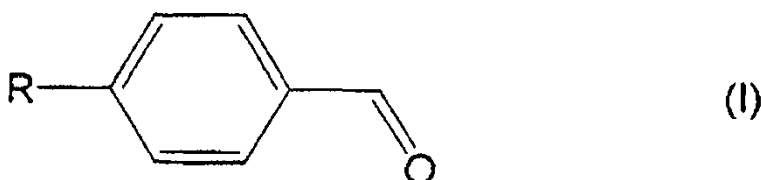
Descripción de las realizaciones

A continuación, se describirá en detalle una realización para poner en práctica la presente invención (de aquí en adelante, simplemente denominada "la presente realización"). La siguiente presente realización es solamente una ejemplificación para describir la presente invención, y no tiene ningún propósito de limitar la presente invención a lo siguiente. La presente invención puede ser llevada a la práctica con un cambio o modificación adecuada dentro de su esencia.

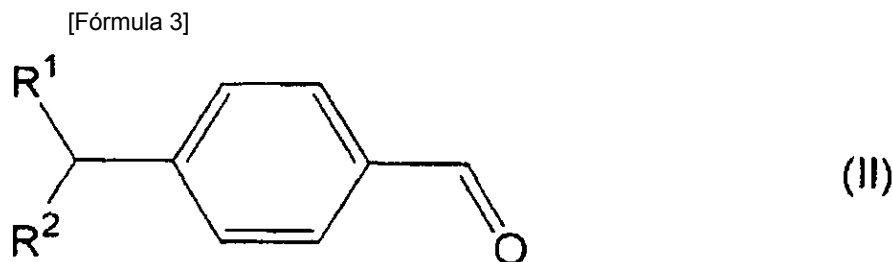
[Aldehído aromático]

El aldehído aromático en la presente realización es un aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado, el cual tiene de 10 a 14 átomos de carbono. Desde el punto de vista de proporcionar una película de recubrimiento de resina epoxi que satisfaga toda las excelentes propiedades de la superficie, la propiedad de secado, la resistencia al agua, la transparencia y la adhesión cuando se utiliza para un agente de curado de resina epoxi, el aldehído aromático es preferiblemente un p-alquilbenzaldehído representado por la siguiente fórmula general (I), y más preferiblemente un p-alquilbenzaldehído representado por la siguiente fórmula general (II):

[Fórmula 2]



(en la que R representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 10 a 14 átomos de carbono).



5 (En la fórmula, R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y el número total de los átomos de carbono de R^1 y R^2 es de 9 a 13).

10 El grupo alquilo ramificado representado por R en la fórmula general (I) puede estar ramificado en cualquier sitio del mismo. Desde el punto de vista de proporcionar una película de revestimiento de resina epoxi que satisfaga todas las excelentes propiedades de la superficie, la propiedad de secado, la resistencia al agua, la transparencia y la adhesión cuando se usa para un agente de curado de resina epoxi, R es preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 10 a 13 átomos de carbono, y más preferiblemente un grupo dodecan-6-ilo o un grupo dodecan-5-ilo.

15 Aunque se requiere que el número total de átomos de carbono de R^1 y R^2 en la fórmula general (II) sea un número tan grande que el compuesto tenga un punto de ebullición superior a 330°C a presión normal desde el punto de vista de la regulación de la descarga de los compuestos orgánicos volátiles (VOC), la obtención del producto por destilación se hace difícil cuando el número total de átomos de carbono de R^1 y R^2 es demasiado grande. Por lo tanto, el número total de átomos de carbono de R^1 y R^2 es preferiblemente de 9 a 13. La combinación de R^1 y R^2 en la fórmula general (II) es preferiblemente una combinación de un grupo n-butilo y un grupo n-heptilo, o una combinación de un grupo n-pentilo y un grupo n-hexilo.

20 Ejemplos específicos preferibles del aldehído aromático en la presente realización incluyen uno o más seleccionados del grupo que consiste en 4- (dodecan-6-ilo) benzaldehído y 4- (dodecan-5-ilo) benzaldehído.

25 El aldehído aromático en la presente realización puede ser una mezcla de dos o más aldehídos aromáticos que tiene un grupo alquilo ramificado, el cual tiene de 10 a 14 átomos de carbono, y es preferiblemente una mezcla de dos o más aldehídos aromáticos que tiene un grupo alquilo ramificado, el cual tiene de 10 a 13 átomos de carbono.

30 En el caso en que el aldehído aromático sea una mezcla de dos o más aldehídos aromáticos que tienen un grupo alquilo ramificado, el cual tiene de 10 a 13 átomos de carbono, la relación de la composición es preferiblemente la siguiente: un aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 10 átomos de carbono es del 10 al 15% en masa; un aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 11 átomos de carbono es del 20 al 30% en masa; un aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 12 átomos de carbono es del 25 a 35% en masa; y un aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 13 átomos de carbono es del 20 al 30% en masa. Si la proporción de composición de una mezcla de aldehído aromático está en el intervalo anterior, el punto de fusión disminuye y la funcionalidad de la mezcla en el caso de usar la mezcla para un agente de curado de resina epoxi es probable que devenga en buena.

35 El contenido del aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 10 átomos de carbono es más preferiblemente de 10 a 13% en masa. El contenido del aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 11 átomos de carbono es más preferiblemente de 24 a 30% en masa. El contenido del aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 12 átomos de carbono es más preferiblemente de 27 a 33% en masa. El contenido del aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 13 átomos de carbono es más preferiblemente de 22 a 27% en masa.

45 Los aldehídos aromáticos se utilizan ampliamente también para aplicaciones en selladores basados en poliuretano. Se requiere que los aldehídos aromáticos utilizados para tales aplicaciones no presenten olor a presión normal, es decir, deben tener un punto de ebullición a una presión normal superior a 330 °C, desde el punto de vista de la regulación de la descarga de compuestos orgánicos volátiles (COV) y también se requiere que sea un líquido a temperatura normal desde el punto de vista de la funcionalidad. Sin embargo, se sabe que los aldehídos aromáticos usuales tienen un bajo punto de ebullición y si se intenta elevar el punto de ebullición por sustitución con un grupo alquilo de cadena larga, como resultado el punto de fusión también aumenta simultáneamente. Un ejemplo de un aldehído aromático sustituido con un grupo alquilo de cadena larga es el 4-(n-nonil) benzaldehído, que se obtiene por sustitución con un grupo alquilo de cadena lineal que tiene 9 átomos de carbono y se sabe que tiene un punto de fusión de -5 °C y es un líquido a temperatura normal (véase la Patente estadounidense n° 5371284, y Helvetica Chimica Acta, (1982), Vol. 65, Número 8, p.2448-2449). Sin embargo, dado que tiene un punto de ebullición de 136 a 139°C / 0,55 mmHg (73,3 Pa) y un punto de ebullición a presión normal de 330°C o inferior, se da el problema del

olor. Más allá, el 4-(n-decil) benzaldehído, que se obtiene por sustitución con un grupo alquilo de cadena lineal que tiene 10 átomos de carbono, tiene un punto de ebullición de 152 a 156 ° C/0,3 mmHg (40,0 Pa) y un punto de ebullición a presión normal superior a 330 °C, pero tiene un punto de fusión de 8 °C y puede solidificarse en el invierno (véase la Patente estadounidense nº 5371284, y Helvetica Chimica Acta, (1982), Vol. 65, Número 8, p. 2448-2449). Más allá, el p-n-dodecilbenzaldehído, que se obtiene por sustitución con un grupo alquilo de cadena lineal que tiene 12 átomos de carbono, tiene un punto de fusión de 92°C y es un sólido a temperatura normal (véase Seishi Shin'ya, "Journal of Agricultural Chemical Society of Japan", 1959, vol. 33, nº 5, págs. 362-365).

10 Dado que se requiere que el aldehído aromático de la presente realización sea un líquido a temperatura normal desde el punto de vista de la funcionalidad, la temperatura a la que se solidifica el aldehído aromático cuando se enfría (en lo sucesivo, también denominado "punto de solidificación"), es preferiblemente de 0°C o inferior, más preferiblemente de -10°C o inferior, y aún más preferiblemente de -50°C o inferior. El aldehído aromático en la presente realización presenta la ventaja de que el intervalo de temperatura en estado líquido es amplio.

15 Dado que se requiere que el aldehído aromático de la presente realización no presente olor a presión normal desde el punto de vista de la regulación de descarga de compuestos orgánicos volátiles (VOC), el punto de temperatura en el que el aldehído aromático se vaporiza desde un estado líquido cuando se calienta a la presión normal (1 atm) (101,3 KPa) (de aquí en adelante, también denominado "punto de vaporización") es preferiblemente mayor que 330°C, más preferiblemente 340°C o superior, y aún más preferiblemente 350°C o superior. El aldehído aromático de la presente realización tiene un elevado punto de vaporización, y presenta la ventaja de que el aldehído aromático puede usarse como disolvente incluso a altas temperaturas.

[Procedimiento para la producción del aldehído aromático]

25 El procedimiento para producir el aldehído aromático en la presente realización no está especialmente limitado, sino que el aldehído aromático puede producirse, por ejemplo, mediante un procedimiento que comprende una etapa de formilación de un compuesto aromático que tiene un grupo alquilo ramificado el cual tiene de 10 a 14 átomos de carbono con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro.

30 Un compuesto aromático que tiene un grupo alquilo ramificado el cual tiene de 10 a 14 átomos de carbono (en lo sucesivo, también denominado "compuesto de materia prima") como materia prima puede ser una mezcla de dos o más compuestos aromáticos que tienen grupos alquilo ramificados teniendo números diferentes de 10 a 14 átomos de carbono, y puede ser una mezcla de dos o más isómeros estructurales de uno cualquiera de los compuestos aromáticos que tienen cada uno un grupo alquilo ramificado teniendo de 10 a 14 átomos de carbono.

35 El método para preparar el compuesto de materia prima no está especialmente limitado y el compuesto de materia prima puede prepararse, por ejemplo, alquilando uno de los bencenos con la correspondiente olefina usando un catalizador ácido. El compuesto de la materia prima puede obtenerse también por separación de fracciones de alquitrán y fracciones de petróleo. También se pueden usar productos comercialmente disponibles y, por ejemplo, se puede usar, según se encuentra, "Alkene L" (nombre del producto, fabricado por JX Nippon Oil & Energy Corp.). Aquí, tal como se describe en los Ejemplos descritos más adelante, el Alkene L contiene como componente principal una mezcla de alquilbencenos que tienen grupos alquilo ramificados los cuales tienen de 10 a 13 átomos de carbono y no contiene prácticamente ningún alquilbenceno que tenga grupos alquilo de cadena lineal con 10 a 13 átomos de carbono.

45 La reacción de formilación de un compuesto aromático que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo de 10 a 14 átomos de carbono se lleva a cabo preferiblemente haciendo reaccionar un compuesto de materia prima con monóxido de carbono en presencia de catalizadores de fluoruro de hidrógeno (en lo sucesivo, también denominado "HF") y trifluoruro de boro (en lo sucesivo, también denominado "BF₃"). Este método de producción permite proporcionar un aldehído aromático con un buen rendimiento y con una pureza del 80% o superior. HF y BF₃ utilizados como catalizadores pueden ser reciclados y reutilizados, ya que tienen una alta volatilidad. Es decir, los catalizadores usados no necesitan ser desechados, lo cual es muy excelente desde el punto de vista económico, reduciendo simultáneamente la carga medioambiental.

55 Se permite que el monóxido de carbono usado en la reacción de formilación contenga gases inertes tales como nitrógeno y metano, pero la presión parcial de monóxido de carbono es preferiblemente de 0,5 a 5 MPa, y más preferiblemente de 1 a 3 MPa. En el caso en que la presión parcial de monóxido de carbono sea demasiado baja, la reacción de formilación no progresa suficientemente y se producen simultáneamente reacciones secundarias tales como la isomerización y la polimerización que reducen el rendimiento; no siendo por lo tanto el caso preferible. Por
60 contra si se hace que la presión parcial de monóxido de carbono sea más alta que el intervalo anterior, no se obtiene ningún beneficio en la reacción, y es probable que se produzca el inconveniente de necesitar un aparato de alta presión.

65 HF es preferiblemente un HF sustancialmente anhidro. La cantidad de HF en el compuesto de materia prima está, desde el punto de vista de la eficiencia de reacción, preferiblemente en el rango de 8 mol o más a 30 mol o menos, y más preferiblemente de 15 mol o más a 25 mol o menos, con relación a 1 mol del compuesto de materia prima.

La cantidad de BF₃ en el compuesto de materia prima está, desde el punto de vista de la eficiencia de reacción, preferiblemente en el rango de 1,5 mol o más a 3,5 moles o menos, y más preferiblemente de 2,0 moles o más a 3,0 moles o menos, con relación a 1 mol del compuesto de materia prima.

5 La temperatura de reacción en la reacción de formilación está, desde el punto de vista de supresión de la subproducción de productos de polimerización con el fin de mejorar el rendimiento, preferiblemente en el rango de -45°C o superior a -15 °C o inferior, más preferiblemente de -40 °C o superior a -20 °C o inferior, y aún más preferiblemente de -35 °C o superior y -25 °C o inferior. El tiempo de reacción es, desde el punto de vista de mejorar la tasa de conversión del compuesto de materia prima, preferiblemente de 1 a 5 horas.

10 Desde el punto de vista de la solubilidad del compuesto de materia prima, como disolvente, se puede usar un disolvente de reacción inerte al compuesto de la materia prima y HF/BF₃, por ejemplo, un hidrocarburo alifático saturado tal como hexano, heptano o decano. En este caso, la reacción de polimerización se suprime adicionalmente y se mejora el rendimiento; sin embargo, puesto que el uso de una gran cantidad de disolvente reduce la eficiencia de volumen de la reacción y provoca el aumento de la necesidad de una unidad de energía precisa para la separación, la presencia/ausencia y la cantidad usada de disolvente se ha de determinar adecuadamente.

15 El modo de reacción de la reacción de formilación no está especialmente limitado siempre que implique un método de agitación capaz de mezclar suficientemente una fase líquida y una fase gaseosa, y se puede utilizar cualquiera de tipo discontinuo, de tipo semicontinuo, de tipo continuo y similar.

20 Un ejemplo del tipo continuo es el siguiente: el compuesto de materia prima disuelto en un disolvente, HF anhidro y BF₃ se colocan en un autoclave equipado con un aparato de agitación electromagnética; el contenido se agita y la temperatura del líquido se mantiene a entre -45°C o superior y -15°C o inferior; posteriormente, la presión se eleva a entre 0,5 y 5 MPa mediante monóxido de carbono; a continuación, manteniendo la presión y la temperatura del líquido, el contenido se mantiene durante 1 a 5 horas hasta que el monóxido de carbono deja de ser absorbido; y luego, el líquido del producto de reacción se vierte en hielo.

25 Un ejemplo del tipo semicontinuo es el siguiente: HF anhidro y BF₃ se colocan en un autoclave equipado con un aparato de agitación electromagnética; el contenido se agita y la temperatura del líquido se ajusta a entre -45 °C o superior y -15°C o inferior y se mantiene constante; posteriormente, la presión se eleva a entre 0,5 y 5 MPa mediante monóxido de carbono, y se añade monóxido de carbono mientras se mantiene constante la presión; después, se incorpora el compuesto de materia prima disuelto en un disolvente; y, después de mantener el estado durante 0,1 a 3 horas, el líquido del producto de reacción se vierte en hielo.

30 Un ejemplo del tipo continuo es el siguiente: HF anhidro y BF₃ se colocan en un autoclave equipado con un aparato de agitación electromagnética; el contenido se agita y la temperatura del líquido se ajusta a entre -45°C o superior y -15°C o inferior y se mantiene constante; posteriormente, la presión se eleva a entre 0,5 y 5 MPa mediante monóxido de carbono, y se añade monóxido de carbono mientras se mantiene constante la presión; a continuación, se incorpora el compuesto de materia prima disuelto en un disolvente para llevar a cabo la reacción del tipo semicontinuo; y, sucesivamente, se inicia el suministro de HF anhidro y BF₃, y el líquido del producto de reacción se extrae continuamente en agua helada. El período de tiempo durante el cual el líquido de reacción permanece en el autoclave es preferiblemente de 1 a 5 horas desde el punto de vista de la eficacia de la reacción. El punto final de la reacción no está especialmente limitado, pero por ejemplo, la reacción puede terminarse cuando la absorción de monóxido de carbono se detiene.

35 En la reacción de formilación anterior, dado que el líquido del producto de reacción vertido en hielo o agua helada contiene una cantidad de traza de HF en algunos casos, el líquido del producto de reacción se somete preferiblemente a un lavado con agua para neutralización usando una solución acuosa de hidróxido de sodio al 0,5%. Mediante el análisis de una capa de aceite obtenida por neutralización mediante cromatografía de gases, se puede confirmar la formación de un aldehído aromático. A continuación, refinando la capa de aceite mediante un método de refinado usual seleccionado adecuadamente tal como operación de destilación y cromatografía líquida, puede obtenerse el aldehído aromático objetivo.

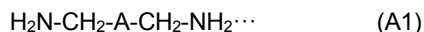
40 [Agente de curado de resina epoxi]

45 El agente de curado de resina epoxi de la presente realización comprende (A) un compuesto de poliamina y (B) el aldehído aromático indicado anteriormente que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo de 10 a 14 átomos de carbono.

50 ((A) compuesto de poliamina)

55 El compuesto de poliamina de la presente realización no está especialmente limitado, pero es preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en poliaminas representadas por la siguiente fórmula general (A1), poliaminas alifáticas lineales representadas por la siguiente fórmula general (A2) y compuestos obtenidos por adición de una poliamina representada por la siguiente fórmula general (A1) o (A2) a un compuesto que tiene al

menos un grupo glicidilo en una molécula del mismo.



5 en la que A representa un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno.

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\cdots$ (A2) en la que n representa un número entero de 0 a 4.

10 Los compuestos de poliamina representados por la fórmula general (A1) anterior incluyen ortoxililendiamina, metaxililendiamina, paraxililendiamina, 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano. Entre éstos, la metaxililendiamina y el 1,3-bis(aminometil)ciclohexano son preferibles desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, la resistencia química del material curado, y similares.

15 Las poliaminas alifáticas lineales representadas por la fórmula general (A2) anterior incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina. Entre éstas, la dietilentriamina y la trietilentetramina son preferibles desde el punto de vista de la reactividad, las propiedades mecánicas y similares.

20 Los compuestos que tienen al menos un grupo glicidilo en una molécula de los mismos (en adelante, también denominada "resina epoxi") incluyen butil glicidil éter, fenil glicidil éter, metacresil glicidil éter, paracresil glicidil éter, ortocresil glicidil éter, éster glicidílico del ácido neodecanoico, éter diglicidílico de 4,4'-isopropilidenodifenol (resina epoxi basada en bisfenol A), éter diglicidílico de 4,4'-metilenodifenol (resina epoxi basada en bisfenol F), éter diglicidílico de neopentilglicol, éter diglicidílico de 1,2-propanodiol, éter diglicidílico de 1,4-butanodiol y éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol. Entre éstos, la resina epoxi basada en bisfenol A y la resina epoxi basada en bisfenol F son preferibles desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, la resistencia química del material curado, y similares.

25 Como método de adición de un compuesto de poliamina a una resina epoxi, puede usarse un método convencional bien conocido. Un ejemplo del mismo es el siguiente: un compuesto de poliamina se coloca en un aparato de reacción en una cantidad excesiva a un equivalente epoxi de una resina epoxi; y después se añade gota a gota la resina epoxi y se calienta para permitir la reacción.

30 El aldehído aromático de la presente realización es el aldehído aromático mencionado anteriormente que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo de 10 a 14, preferiblemente 10 a 13, átomos de carbono, y puede ser una mezcla de los mismos. La incorporación del aldehído aromático anteriormente mencionado que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo de 10 a 14 átomos de carbono en un agente de curado de resina epoxi permite mejorar las propiedades de la superficie, la propiedad de secado, la resistencia al agua, la transparencia y la adhesión de las películas de recubrimiento de resina epoxi y de los materiales curados con resina epoxi obtenidos mediante la utilización del agente de curado.

40 (Agente de curado de resina epoxi)

45 El agente de curado de resina epoxi en la presente realización comprende (A) el compuesto de poliamina anteriormente indicado y (B) el aldehído aromático anteriormente mencionado. El agente de curado de resina epoxi puede comprender otros componentes opcionales, en la medida en que no se perjudique la ventaja de la presente invención.

50 El agente de curado de resina epoxi de la presente realización puede ser del tipo de un solo paquete o del tipo de dos paquetes. El agente de curado del tipo de un solo paquete puede obtenerse mezclando (A) el compuesto de poliamina anterior y (B) el aldehído aromático anterior. La mezcla se puede llevar a cabo utilizando un aparato convencional bien conocido, y ejemplos de los aparatos incluyen un disolvente, un mezclador de alta velocidad, un homogenizador, un amasador y un molino de rodillos.

55 El agente de curado del tipo de dos paquetes se utiliza mezclando (A) un compuesto de poliamina y (B) un aldehído aromático cuando se aplica a una resina epoxi. (A) El compuesto de poliamina y (B) el aldehído aromático forman una base de Schiff cuando se mezclan, y en este momento en algunos casos se forman depósitos junto con la formación de la base de Schiff. En el caso en que se forman tales depósitos, puesto que es probable que la apariencia del material curado se perjudique, el agente de curado de resina epoxi es preferiblemente un agente de curado del tipo de dos paquetes. Preferiblemente, el contenido del aldehído aromático se determina adecuadamente dentro del rango en que no se formen depósitos.

60 [Composición de resina epoxi]

65 La composición de resina epoxi de la presente realización comprende una resina epoxi y el agente de curado de resina epoxi anteriormente indicado. La resina epoxi que se va a usar para la composición de resina epoxi de la presente realización no está especialmente limitada, siempre y cuando sea una resina epoxi que tenga un grupo glicidilo reactivo con un hidrógeno activo originado a partir de un grupo amino contenido en el agente de curado de resina epoxi, pero se utiliza adecuadamente una resina epoxi que comprenda como componente principal una resina

epoxi a base de bisfenol A, una resina epoxi a base de bisfenol F o una mezcla de las mismas desde el punto de vista de las propiedades mecánicas y la resistencia química y similares del material de curado.

5 La composición de resina epoxi de la presente realización puede comprender además, dependiendo de las aplicaciones, componentes modificadores tales como un relleno y un plastificante; componentes reguladores de flujo tales como un diluyente reactivo o no reactivo y un material transmisor de tixotropía; y componentes tales como un pigmento y un agente de pegajosidad, y aditivos tales como un agente anti-repelente, un agente de flujo, un agente antiespumante, un absorbente de ultravioleta, un estabilizador de luz y un acelerador de curado, siempre y cuando la ventaja de la presente invención no se vea perjudicada.

10 La composición de resina epoxi de la presente realización es especialmente adecuada para aplicaciones de recubrimiento y aplicaciones de ingeniería civil y construcción. La composición de resina epoxi de la presente realización puede curarse mediante un método conocido para formar un material curado con resina epoxi tal tal como una película de recubrimiento curada. La condición de curado se puede seleccionar adecuadamente dependiendo de las aplicaciones, siempre y cuando la ventaja de la presente invención no se vea afectada.

Ejemplos

20 A continuación, la presente invención se describirá específicamente por medio de Ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a estos Ejemplos en absoluto.

[Instrumentos de análisis]

25 (1) Cromatografía de gases

Un cromatógrafo de gases "GC-17A" (nombre comercial, fabricado por Shimadzu Corp.) y una columna capilar "HR-1" (nombre comercial, fabricado por Shinwa Chemical Industries Ltd., 0,32 mmφ x 25 m). Condiciones de elevación de temperatura: la temperatura se elevó de 100 °C a 320 °C en 5 °C/min.

30 (2) Cromatografía líquida

Un aparato de HPLC preparativo de reciclado "LC-9110NEXT" (nombre comercial, fabricado por Japan Analytical Industry Co., Ltd.)

35 (3) Un aparato GC-MS

Un aparato de espectro GC-MS "POLARIS Q" (nombre comercial, fabricado por Thermo Electron Corp.)

40 (4) Un aparato de NMR 1

"Avance II (600 MHz-NMR)" (nombre comercial, fabricado por Bruker Biospin GmbH)

Modo: Proton, Carbon, dept135 HSQC, HMBC, H2BC

45 Disolvente: CDCl₃ (cloroformo deuterado)

Sustancia patrón interna: tetrametilsilano

(5) Un aparato de NMR 2

50 "Tipo JNM-AL400 (400 MHz)" (nombre comercial, fabricado por JEOL Ltd.)

Disolvente: CDCl₃ (cloroformo deuterado)

Sustancia patrón interna: tetrametilsilano

[Evaluación del rendimiento de una película de revestimiento de resina epoxi]

55 Se recubrió con una composición de resina epoxi con un espesor de 200 μm una placa de acero bajo la condición de 23°C y 50% de HR.

<Apariencia (brillo, transparencia, suavidad)>

60 La apariencia de la película de recubrimiento (brillo, transparencia, suavidad) después de 7 días de curado se evaluó visualmente. La apariencia se evaluó en base a los 5 grados siguientes y se determinó que los grados de 3 o más eran factibles.

65 (Brillo)

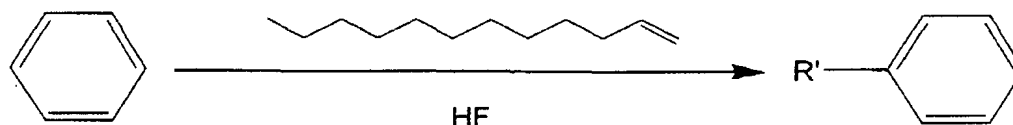
5: excelente (la luz se reflejó en la película de recubrimiento)

ES 2 613 861 T3

- 4: bueno (la luz casi se reflejó en la película de recubrimiento)
- 3: aceptable (se podían reconocer las porciones expuestas a la luz, pero había poca reflexión)
- 2: ligeramente malo (las porciones expuestas a la luz difícilmente podían confirmarse)
- 1: malo (las porciones expuestas a la luz no podían reconocerse)

- 5 (Transparencia)
- 5: excelente (la superficie de la placa recubierta fue fácilmente confirmada)
4: buena (la superficie de la placa recubierta casi podía ser confirmada)
10 3: aceptable (la superficie de la placa recubierta apenas podía ser confirmada)
2: ligeramente mala (la película de revestimiento estaba ligeramente turbia y la superficie de la placa recubierta difícilmente podía confirmarse)
1: mala (la película de revestimiento estaba turbia y no se pudo observar la superficie de la placa recubierta)
- 15 (Suavidad)
- 5: excelente (las imágenes se reflejaron en la película de recubrimiento como una superficie de espejo)
4: buena (algunas porciones de imágenes reflejadas en la película de revestimiento se alteraron ligeramente)
20 3: aceptable (las imágenes reflejadas en la película de revestimiento estaban ligeramente perturbadas, pero eran reconocibles)
2: ligeramente mala (las imágenes se reflejaban en la película de recubrimiento, pero eran irreconocibles)
1: mala (no se reflejó ninguna imagen en la película de revestimiento)
- <Propiedad seca al tacto>
- 25 Después de 16 horas y 1, 4 y 7 días de curado las películas de recubrimiento se evaluaron por contacto con los dedos. La propiedad de sequedad al tacto se evaluó en base a los 5 grados siguientes, y se determinó que los grados de 3 o más eran factibles.
- 30 5: excelente (no se observó pegajosidad de la película de revestimiento incluso en un tacto de larga duración (aproximadamente 1 minuto), y no se observó ninguna marca de huellas dactilares después del tacto)
4: buena (no se observó pegajosidad de la película de recubrimiento en el momento del tacto, y no se observó ningún resto de huellas dactilares después del tacto)
35 3: aceptable (no se observó pegajosidad de la superficie de la película de recubrimiento, pero las huellas dactilares permanecieron después del tacto)
2: ligeramente mala (se observó la pegajosidad de la superficie de la película de revestimiento y las huellas dactilares permanecieron después del tacto)
1: mala (no curado)
- 40 <Resistencia al agua>
- Se dejaron caer gotas de agua sobre las películas de revestimiento después de 16 horas, y 1, 4 y 7 días de curado; y se evaluaron visualmente los cambios en las películas de revestimiento después de dejarlas durante 1 día. La resistencia al agua se evaluó en base a los 5 grados siguientes, y se determinó que los grados de 3 o más eran factibles.
- 45 5: excelente (no se observó ninguna diferencia con respecto a las partes no humedecidas con gotas de agua)
4: buena (no se observó ningún cambio en el estado superficial (brillo) de la película de recubrimiento, pero las porciones humedecidas con gotas de agua podían ser diferenciadas en función del rayo lumínico)
50 3: aceptable (no se observó ningún cambio en el estado superficial (brillo) de la película de revestimiento, pero se observó el blanqueamiento en función del rayo lumínico).
2: ligeramente mala (el estado superficial (brillo) de la película de recubrimiento se redujo ligeramente, y las porciones humedecidas con gotas de agua podían diferenciarse claramente)
55 1: mala (se produjo blanqueamiento y/o hundimientos en las porciones humedecidas con gotas de agua)
- <Adherencia a un material base>
- Marcas en forma de rejilla en número de 25 celdas con intervalos de espaciado de 2 mm se marcaron sobre la película de revestimiento después de 7 días de curado; se pegó una cinta adhesiva sensible a la presión sobre las marcas en forma de rejilla y se despegó y se evaluó la adhesión en base al número restante de celdas de la película de revestimiento. La operación del pegado y despegado de la cinta adhesiva sensible a la presión se llevó a cabo dos veces.
- 60 [Ejemplo de Producción 1]
- 65 (Preparación de una mezcla de dodecilbenceno ramificada)

[Fórmula 4]



5

(En la fórmula, R¹ representa un grupo alquilo ramificado que tiene 12 átomos de carbono).

10 En un autoclave de volumen interno de 500 ml, de temperatura controlable, (su material: SUS316L) equipado con un aparato de agitación electromagnética, se cargaron 59,5 g (2,97 mol) de fluoruro de hidrógeno anhidro y 139,4 g (1,78 mol) de benceno y el contenido se agitó; y se añadieron 100,1 g (0,59 mol) de n-dodeceno (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) manteniendo la temperatura del líquido a 45 °C y el sistema resultante se mantuvo durante 1 hora. A continuación, el producto de reacción se vertió en hielo y se sometió a un tratamiento de neutralización.

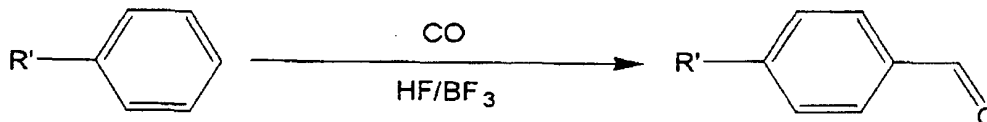
15 Cuando la capa de aceite obtenida se analizó por cromatografía de gases, la tasa de conversión de n-dodeceno fue de 100% en masa y el rendimiento de la mezcla de dodecilbenceno ramificada fue de 98,4% en masa (en términos de n-dodeceno).

20 El líquido de reacción se refinó mediante una columna de destilación de 20 etapas para obtener 116,4 g de la mezcla de dodecilbenceno ramificada.

[Ejemplo 1]

25 (Producción de un dodecilbenzaldehído ramificado por formilación de la mezcla ramificada de dodecilbenceno)

[Fórmula 5]



30

(En la fórmula, R¹ representa un grupo alquilo ramificado que tiene 12 átomos de carbono).

35 En un autoclave de volumen interno de 500 ml, de temperatura controlable, (su material: SUS316L) equipado con un aparato de agitación electromagnética, se cargaron 92,6 g (4,63 moles) de fluoruro de hidrógeno anhidro y 39,2 g (0,58 moles) de trifluoruro de boro, y se agitó el contenido; y la presión se elevó a 2 MPa mediante monóxido de carbono, manteniéndose la temperatura del líquido a -30°C. A continuación, se añadieron 57,0 g (0,23 moles) de la mezcla de dodecilbenceno ramificada preparada en el Ejemplo de Producción 1, manteniéndose la presión a 2 MPa y manteniendo la temperatura del líquido a -30°C, y el sistema resultante se mantuvo durante 1 hora. Después, el contenido se vertió en hielo, se diluyó con n-heptano y se sometió a un tratamiento de neutralización; y se analizó la capa de aceite obtenida por cromatografía de gases para determinar un resultado de reacción. En este caso, la tasa de conversión de la mezcla de dodecilbenceno ramificada fue del 100%, y el rendimiento del total de los dodecilbenzaldehídos ramificados fue del 84,9% en masa (en términos de dodecilbenceno). El rendimiento de 4-(dodecan-6-il) benzaldehído y 4-(dodecan- 5- il) benzaldehído como productos principales que se identificarán a continuación fue de 34,4% en masa (en términos de la mezcla de dodecilbenceno ramificada como materia prima).

45 El líquido obtenido se sometió a una destilación sencilla para obtener de este modo como fracción principal (182 a 190 °C/6 torr) 43,0 g del total de 4-(dodecan-6-il) benzaldehído y 4-(dodecan-5-il) benzaldehído que se identificarán a continuación (el rendimiento total de ambos aldehídos fue 67,7% en moles, en términos de la mezcla de dodecilbenceno ramificada como materia prima). La mezcla ramificada de dodecilbenzaldehído tenía un punto de vaporización a una presión normal de 350 °C. La fracción principal presentaba escaso olor a aldehído, y exhibía un bajo valor de punto de solidificación de -66°C.

50

(Identificación del producto)

55 Los productos principales se rectificaron adicionalmente usando una columna rectificadora que tenía un número de placas teóricas de 50, y después se sometieron a cromatografía líquida para recoger de esta manera

fraccionadamente dos componentes (Componentes 1 y 2). Los pesos moleculares de los dos componentes se midieron por GC-MS, y ambos fueron de 274.

5 Usando el anterior aparato de NMR 1, se sometió a cada componente a una medición por NMR de ^1H , una medición por NMR de ^{13}C , una medición de dept135-NMR, una medición de HSQC-NMR, una medición de H2BC-NMR y una medición de HMBC-NMR. Los resultados de la medición por NMR de ^1H y de la medición por NMR de ^{13}C se muestran a continuación, y los resultados de la medición de dept135-NMR, la medición de HSQC-NMR, la medición de H2BC-NMR y la medición HMBC-NMR se muestran en las Figuras 1 a 12.

10 <Resultado de la medición por NMR de 4-(dodecan-6-il) benzaldehído>

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.81-0.85 (t, 6H), 1.07-1.23 (m, 14H), 1.55-1.65 (m, 4H), 2.58 (m, 1H), 7.30 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 9.98 (s, 1H)

15 ^{13}C -NMR (600 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 14.039, 14.060, 22.512, 22.604, 27.230, 27.530, 29.337, 31.715, 31.868, 36.680, 36.731, 46.452, 128.348, 129.880, 134.571, 154.233, 192.113

<Resultado de la medición por RMN de 4-(dodecan-5-il) benzaldehído>

20 [^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.81-0.86 (t, 6H), 1.06-1.25 (m, 14H), 1.57-1.65 (m, 4H), 2.57 (m, 1H), 7.30 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 9.98 (s, 1H)

^{13}C -NMR (600 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 13.983, 14.082, 22.625, 22.722, 27.576, 29.168, 29.633, 29.781, 31.813, 36.432, 36.728, 46.441, 128.352, 129.881, 134.574, 154.234, 192.110

25 La Figura 1 muestra el resultado de la medición de dept135-NMR en el Componente 1. Es evidente a partir de la Figura 1 que estaban presentes 12 tipos de átomos de carbono de alquilo; dos átomos de carbono primarios; 9 átomos de carbono secundarios; y 1 átomo de carbono terciario.

30 La Figura 2 muestra el resultado de la medición de HSQC-NMR en el Componente 1. Los átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono se pueden extraer de la Figura 2.

La Figura 3 muestra el resultado de la medición de H2BC-NMR en el Componente 1. La Figura 3 indica una correlación solamente de dos enlaces de C-H.

35 La Figura 4 es una vista ampliada de la parte de 0,2 a 2,7 ppm del resultado de medición (la parte rodeada por una línea de puntos en la Figura 3, y relevante para un grupo alquilo) en la Figura 3. Se pueden distinguir de la Figura 4 situaciones adyacentes de átomos de carbono indicadas por símbolos de círculo blanco, un símbolo de círculo negro, símbolos de cuadrados blancos, símbolos de cuadrados negros y símbolos de triángulos negros. No se pudieron identificar tres átomos de carbono indicados con la marca "x" porque los picos de medición por NMR de ^1H y los picos de medición por NMR de ^{13}C estaban próximos entre sí.

45 La Figura 5 muestra el resultado alcanzado estudiando compuestos candidatos a isómeros usando el resultado de medición de la Figura 4. Puesto que no se detectó ninguna señal de correlación que se debería haber detectado suponiendo que el Componente 1 fuera 4-(dodecan-2-il)benzaldehído, 4-(dodecan-3-il)benzaldehído o 4-(dodecan-4-il)benzaldehído, queda claro que el Componente 1 no era 4-(dodecan-2-il) benzaldehído, 4-(dodecan-3-il)benzaldehído o 4-(dodecan-4-il)benzaldehído.

50 La Figura 6 muestra el resultado de la medición de HMBC-NMR en el Componente 1. En la Figura 6, puesto que no se detectó señal de correlación en HMBC, está claro que los átomos de hidrógeno unidos al carbono indicados por símbolos de cuadrados blancos eran 4 o más enlaces, lejos de los átomos de carbono indicados por símbolos cuadrados negros.

55 La Figura 7 muestra un resultado de la medición de dept135-NMR en el Componente 2. Es evidente a partir de la Figura 7 que estaban presentes 12 tipos de átomos de carbono de alquilo; dos átomos de carbono primarios; 9 átomos de carbono secundarios; y 1 átomo de carbono terciario.

60 La Figura 8 muestra el resultado de la medición de HSQC-NMR en el Componente 2. Los átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono se pueden extraer de la Figura 8.

La Figura 9 muestra el resultado de la medición de H2BC-NMR en el Componente 2. La Figura 9 indica una correlación solamente de dos enlaces de C-H.

65 La Figura 10 es una vista ampliada de la parte de 0,2 a 2,9 ppm del resultado de medición (la parte rodeada por una línea de puntos en la Figura 9, y relevante para un grupo alquilo) en la Figura 9. Se puede distinguir de la Figura 10 situaciones adyacentes de átomos de carbono indicadas por símbolos de círculo blanco, un símbolo de círculo negro, símbolos de cuadrados blancos, símbolos de cuadrados negros y símbolos de triángulos negros. No se

puieron identificar tres átomos de carbono indicados con la marca "x" porque los picos de medición por NMR de ^1H y los picos de medición por NMR de ^{13}C estaban próximos entre sí.

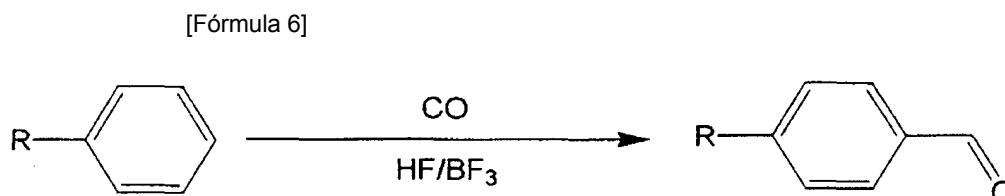
La Figura 11 muestra el resultado alcanzado estudiando compuestos candidatos a isómeros usando el resultado de medición de la Figura 10. Dado que las señales de correlación que deben detectarse en el supuesto de que el Componente 2 sea 4-(dodecan-2-il)benzaldehído, 4-(dodecan-3-il)benzaldehído o 4-(dodecan-4-il)benzaldehído no se detectaron, está claro que el Componente 2 no era 4-(dodecan-2-il)benzaldehído, 4-(dodecan-3-il)benzaldehído o 4-(dodecan-4-il)benzaldehído.

La Figura 12 muestra el resultado de la medición de HMBC-NMR en el Componente 2. Se desprende claramente de la Figura 12 que, puesto que se detectaron señales de correlación entre átomos de hidrógeno unidos al carbono indicados por símbolos de cuadrados blancos y átomos de carbono indicados por símbolos cuadrados negros, que éstos estaban presentes dentro de 3 o menos enlaces.

Al considerar de manera exhaustiva estos resultados de medición, se identificó que el componente 1 era 4-(dodecan-6-il)benzaldehído, y se identificó que el componente 2 era 4-(dodecan-5-il)benzaldehído.

[Ejemplo 2]

(Producción de una mezcla de alquilbenzaldehído)



(En la fórmula, R representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 10 a 13 átomos de carbono).

Se utilizó como materia prima "Alkene L" (nombre del producto, fabricado por JX Nippon Oil & Energy Corp., peso molecular medio: 241). El peso molecular de Alkene L se analizó por GC-MS, y se identificó que contenía una mezcla de bencenos sustituidos con un grupo alquilo teniendo de 10 a 13 átomos de carbono como componente principal. Se sobre-inyectaron muestras auténticas de n-decilbenceno ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}$), n-undecilbenceno ($\text{C}_{17}\text{H}_{28}$), n-dodecilbenceno ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}$) y n-tridecilbenceno ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}$) y los contenidos de los respectivos bencenos sustituidos con grupos alquilo de cadena lineal en Alkene L fueron identificados como 0%, 0,28%, 0% y 0,09%. A partir de este resultado, se identificó Alkene L como una mezcla de bencenos sustituidos con un grupo alquilo ramificado teniendo de 10 a 13 átomos de carbono.

En un autoclave de volumen interno de 500 ml de temperatura controlable (su material: SUS316L) equipado con un aparato de agitación electromagnética, se cargaron 82,6 g (4,13 moles) de fluoruro de hidrógeno anhidro y 35,0 g (0,52 moles) de trifluoruro de boro, y se agitó el contenido; y la presión se elevó a 2 MPa mediante monóxido de carbono, manteniéndose la temperatura del líquido a -30°C . A continuación, se añadieron 49,7 g (0,21 mol) de Alkene L con la presión mantenida a 2 MPa y la temperatura del líquido mantenida a -30°C , y el sistema resultante se mantuvo durante 1 hora; después, se vertió el contenido en hielo, se diluyó con n-heptano y después se sometió a un tratamiento de neutralización; y la capa de aceite obtenida se analizó por cromatografía de gases para determinar un resultado de reacción. Entonces, la tasa de conversión del alquilbenceno que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo de 10 a 13 átomos de carbono era 100% en masa; el rendimiento del benzaldehído para-sustituido que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 10 átomos de carbono era 10,6% en masa; el rendimiento del benzaldehído para-sustituido que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 11 átomos de carbono era 24,7% en masa; el rendimiento del benzaldehído para-sustituido que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 12 átomos de carbono era 27,7% en masa; el rendimiento del benzaldehído para-sustituido que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 13 átomos de carbono era 22,2% en masa; y el rendimiento del total de los benzaldehídos para-sustituidos que tienen un grupo alquilo ramificado teniendo de 10 a 13 átomos de carbono era 85,2% en masa (en términos de Alkene L).

Entre los anteriores, el rendimiento total de 4-(dodecan-6-il)benzaldehído y 4-(dodecan-5-il)benzaldehído fue 10,4% en masa (en términos de Alkene L).

El líquido obtenido se sometió a una destilación simple para obtener de este modo como una fracción principal (187 a $230^\circ\text{C}/8$ torr; 1,1 KPa) 40,9 g (rendimiento aislado: 73,6% en moles, en términos de Alkene L) de los benzaldehídos en los que el rendimiento del benzaldehído para-sustituido que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 10 átomos de carbono era 11,0% en masa; el rendimiento de un benzaldehído para-sustituido que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 11 átomos de carbono era 27,3% en masa; el rendimiento de un benzaldehído

para-sustituido que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 12 átomos de carbono era 31,4% en masa; y el rendimiento de un benzaldehído para-sustituido que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo 13 átomos de carbono era 25,0% en masa. Entre estos, el contenido total de 4-(dodecan-6-il)benzaldehído y 4-(dodecan-5-il)benzaldehído fue de 10,4% en masa (4,3 g, 3,2% en moles, en términos de Alkene L). No se observó ninguna variación en la relación de composición debida a la destilación.

Como resultado del análisis de la fracción principal por GC-MS, se detectaron pesos moleculares de 246, 260, 274 y 288. El producto se sometió a una medición de por NMR de ^1H usando el aparato 2 de RMN. Los resultados de medición por NMR de ^1H se muestran a continuación.

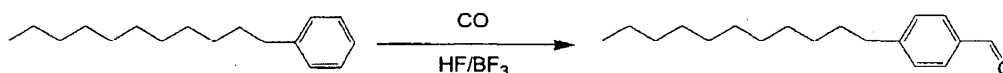
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0,86 (m, 6H), 1,65 (m, 14H), 1,55 (m, 4H), 2,58 (m, 1H), 7,30 (d, 2H), 7,80 (d, 2H), 9,97 (s, 1H).

En consideración a los resultados de medición de GC-MS y al peso molecular de la materia prima, se identificó que el producto era una mezcla de benzaldehídos que tenía un grupo alquilo teniendo 10, 11, 12 o 13 átomos de carbono. Además, a partir de los resultados de la medición de por NMR de ^1H , aunque las estructuras de los compuestos individuales del producto no pudieron especificarse, se especificó que el número de terminales CH_3 era 2 desde el pico de 0,86 (m, 6H). En una consideración global de estos resultados de medición, se presume que el producto es una mezcla de benzaldehídos que tienen un grupo alquilo ramificado teniendo 10, 11, 12 o 13 átomos de carbono. La fracción principal presentaba escaso olor a aldehído, y exhibía un valor bajo de punto de fusión, de -65 °C.

[Ejemplo Comparativo 1]

(Producción de 4-n-undecilbenzaldehído)

[Fórmula 7]



La reacción de formilación y el tratamiento de un líquido de producto de reacción se llevaron a cabo como en el Ejemplo 2, excepto que se utilizaron 48,0 g (0,21 moles) de n-undecilbenzeno (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en lugar de Alkene L como materia prima. La capa de aceite obtenida se analizó por cromatografía de gases para determinar de este modo un resultado de reacción; en este caso, la tasa de conversión de n-undecilbenzeno era 99,7% en masa, y la tasa de selección de 4-n-undecilbenzaldehído era 98,4% en masa (en términos de n-undecilbenzeno). El líquido obtenido se sometió a una destilación simple para obtener de este modo 45,0 g (rendimiento aislado: 83,7% en masa, en términos de n-undecilbenzeno) de 4-n-undecilbenzaldehído de 98,8% en masa como una fracción principal (197 a 210°C/7 torr). Dado que se midió el punto de fusión de la fracción, y fue de 14°C, se reveló que el 4-n-undecylbenzaldehído no era un líquido a temperatura normal. Además, puesto que la fracción tiene escaso olor a aldehído a presión normal, se presume que la fracción tiene un punto de ebullición alto.

[Ejemplo de Producción 2]

(Compuesto de poliamina A)

En un matraz separable de 2 L de volumen interno equipado con un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de nitrógeno, un embudo de goteo y un tubo de enfriamiento, se introdujeron 1.066,8 g (7,5 moles) de 1,3-bis (aminometil) ciclohexano (fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., en lo sucesivo denominado "1,3-BAC"), y se calentó a 80 °C en un flujo de nitrógeno con agitación. 558 g de una resina epoxi basada en bisfenol A (fabricada por Mitsubishi Chemical Corp., nombre de producto: JER828, equivalente de epoxi: 186 g/eq, en lo sucesivo denominado "DGEBA") se añadieron gota a gota durante 2 horas con la temperatura manteniéndose a 80 °C. Después del acabado del goteo, la temperatura se elevó a 100 °C y la reacción se llevó a cabo durante 2 horas para obtener de este modo 1.615,5 g de un aducto DGEBA de 1,3-BAC (compuesto de poliamina A).

[Ejemplo de Producción 3]

(Compuesto de poliamina B)

Excepto por el uso de 1.021,5 g (7,5 moles) de metaxililendiamina (fabricada por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., en lo sucesivo denominada "MXDA") en lugar de 1,3-BAC, 1.561,3 g de un aducto DGEBA de MXDA (Compuesto de poliamina B) se obtuvieron como en el Ejemplo de Producción 2.

[Ejemplo de Producción 4]

(Compuesto de poliamina C)

5 Excepto por el uso de 773,8 g (7,5 moles) de dietilentriamina (fabricada por Kanto Chemical Co., Inc., en lo sucesivo denominada "DETA") en lugar de 1,3-BAC, 1.320,0 g de un aducto DGEBA de DETA (Compuesto de poliamina C) se obtuvieron como en el Ejemplo de Producción 2.

10 [Ejemplo de Producción 5]

(Compuesto de poliamina D)

15 Excepto por el uso de 1.096,7 g (7,5 moles) de trietilentetramina (fabricada por Kanto Chemical Co., Inc., en lo sucesivo denominada "TETA") en lugar de 1,3-BAC, 1.641,7 g de un aducto DGEBA de TETA (Compuesto de poliamina D) se obtuvieron como en el Ejemplo de Producción 2.

[Ejemplo 3]

20 En un recipiente de mayonesa fabricado en vidrio de 145 ml se pesaron 85,5 g del compuesto de poliamina A obtenido en el Ejemplo de Producción 2 y se añadieron 9,5 g de alcohol bencílico y 5,0 g de la mezcla de alquilbenzaldehído obtenida en el Ejemplo 2. La mezcla resultante se agitó a 60°C durante 2 minutos para obtener de este modo 100 g de un agente de curado de resina epoxi A.

25 El agente de curado de resina epoxi A obtenido se mezcló con la resina epoxi (DGEBA) para obtener de este modo una composición de resina epoxi. La mezcla se llevó a cabo en la proporción indicada en la Tabla 1, en la que el hidrógeno activo en el agente de curado y el grupo epoxi en el DGEBA se convirtieron en equimolares. La composición de resina epoxi obtenida se aplicó en un espesor de 200 µm sobre una placa de acero bajo la condición de 23°C / 50% HR, y se curó para fabricar de este modo una película de revestimiento curada con resina epoxi. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

30 [Ejemplos 4 a 6]

35 Excepto por el uso de compuestos de poliamina B a D obtenidos en los Ejemplos de Producción 3 a 5 en lugar del compuesto de poliamina A, se obtuvieron 100 g de los agentes de curado B a D de resina epoxi como en el Ejemplo 3, respectivamente.

40 Se obtuvieron composiciones de resina epoxi y se fabricaron películas de revestimiento curadas con resina epoxi, como en el Ejemplo 3, excepto por el uso de los agentes de curado de resina epoxi B a D en lugar del agente de curado de resina epoxi A. Los resultados de evaluación se muestran en Tabla 1.

[Ejemplos Comparativos 2 a 5]

45 En una recipiente de mayonesa fabricado en vidrio de 145 ml, se pesaron 90,0 g de compuestos de poliamina A a D obtenidos en los Ejemplos de Producción 2 a 5 y se añadieron 10,0 g de alcohol bencílico. La mezcla resultante se agitó a 60°C durante 2 minutos para obtener de este modo 100 g de agentes de curado de resina epoxi E a H, respectivamente.

50 Se obtuvieron composiciones de resina epoxi, y se fabricaron películas de revestimiento curadas con resina epoxi, como en el Ejemplo 3, excepto por el uso de los agentes de curado de resina epoxi E a H en lugar del agente de curado de resina epoxi A. Los resultados de evaluación se muestran en Tabla 2.

[Tabla 1]

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Composición de resina epoxi				
Resina epoxi (g)	100	100	100	100
Agente de curado de resina epoxi A(g)	37			
Agente de curado de resina epoxi B(g)		38		

ES 2 613 861 T3

Agente de curado de resina epoxi C(g)			31	
Agente de curado de resina epoxi D (g)				39
Rendimiento de la película de revestimiento curada				
Apariencia				
Brillo	4	4	4	4
Transparencia	4	4	3	3
Suavidad	4	4	4	4
Propiedad de tacto seco (16 horas / 1/4/7 días)	4/4/4/4	4/4/4/4	4/4/4/4	4/4/4/4
Resistencia al agua (16 horas / 1/4/7 días)	2/2/3/4	2/2/3/4	2/2/3/4	2/2/3/4
Adhesión al material base (número restante de película de recubrimiento)	25	25	25	25

[Tabla 2]

	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
Composición de resina epoxi				
Resina epoxi (g)	100	100	100	100
Agente de curado de resina epoxi E(g)	35			
Agente de curado de resina epoxi F(g)		36		
Agente de curado de resina epoxi G(g)			29	
Agente de curado de resina epoxi H (g)				37
Rendimiento de la película de revestimiento curada				
Apariencia				
Brillo	2	2	2	2
Transparencia	2	2	1	2
Suavidad	4	3	4	3
Propiedad de tacto seco (16 horas / 1/4/7 días)	3/3/3/3	2/2/2/2	3/3/3/3	3/3/3/3
Resistencia al agua (16 horas / 1/4/7 días)	1/1/2/2	1/1/1/2	1/1/2/2	1/1/2/2
Adhesión al material base (número restante de película de recubrimiento)	25	25	25	25

5 Según desprende de los resultados de la Tabla 1, cualquiera de las películas de revestimiento curadas de las composiciones de resina epoxi que utilizan los agentes de curado de resina epoxi de los Ejemplos 3 a 6 que comprenden el aldehído aromático de acuerdo con la presente realización satisface todas las excelentes propiedades de la superficie (suavidad, brillo), las propiedades de secado, la resistencia al agua, la transparencia y la adhesión, y se podría mejorar el brillo, la transparencia, la propiedad de secado y la resistencia al agua en comparación con las películas de revestimiento curadas de las composiciones de resina epoxi que utilizan los agentes de curado de resina epoxi de los Ejemplos Comparativos 2 a 5 que no contienen aldehído aromático de acuerdo con la presente realización.

10 La presente solicitud se basa en la Solicitud de Patente Japonesa (Solicitud de Patente Japonesa No. 2012-121735), presentada el 29 de mayo de 2012).

15 Aplicabilidad Industrial

5 El agente de curado de resina epoxi y la composición de resina epoxi que comprende el agente de curado de resina epoxi de acuerdo con la presente invención, puesto que son capaces de proporcionar películas de recubrimiento de resina epoxi y materiales curados con resina epoxi que satisfacen todas las excelentes propiedades de la superficie (suavidad, brillo), las propiedades de secado, la resistencia al agua, la transparencia y la adhesión, son útiles para aplicaciones de revestimiento y aplicaciones de ingeniería civil y de construcción. El aldehído aromático de acuerdo con la presente invención es útil también como materia prima de fabricación para diversos tipos de materias primas químicas industriales, productos farmacéuticos, agroquímicos, materiales funcionales ópticos y materiales funcionales electrónicos.

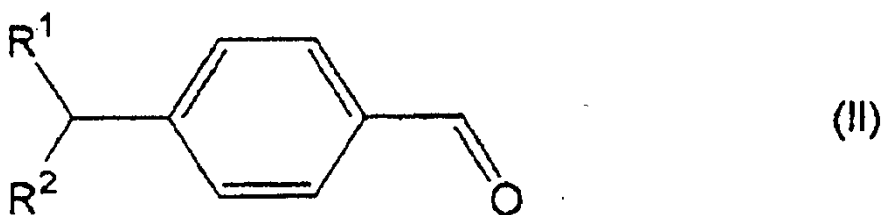
10

REIVINDICACIONES

5
1. Aldehído aromático que tiene un grupo alquilo ramificado, en el que el grupo alquilo ramificado tiene de 10 a 14 átomos de carbono.

10
2. Aldehído aromático según la reivindicación 1, que está representado por la siguiente fórmula general (II):

[Fórmula 1]

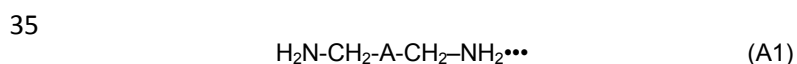


15
(en la que R¹ y R² representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y un número total de átomos de carbono de R¹ y R² es de 9 a 13.)

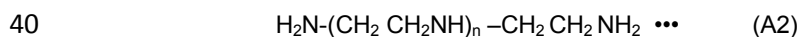
20
3. Aldehído aromático de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que es uno o más seleccionados del grupo que consiste en 4-(dodecan-6-il) benzaldehído y 4-(dodecan-5-il) benzaldehído.

25
4. Agente de curado de resina epoxi, que comprende (A) un compuesto de poliamina y (B) un aldehído aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

30
5. Agente de curado de resina epoxi según la reivindicación 4, en el que (A) el compuesto de poliamina es uno o más seleccionados del grupo que consiste en poliaminas representadas por la siguiente fórmula general (A1), poliaminas alifáticas lineales representadas por la siguiente fórmula general (A2) y compuestos obtenidos por adición de una poliamina representada por la siguiente fórmula general (A1) o (A2) a un compuesto que tiene al menos un grupo glicidilo en una molécula del mismo:



en la que A representa un grupo fenileno o un grupo ciclohexileno; y



en la que n representa un número entero de 0 a 4.

45
6. Composición de resina epoxi, que comprende un agente de curado de resina epoxi según la reivindicación 4 o 5.

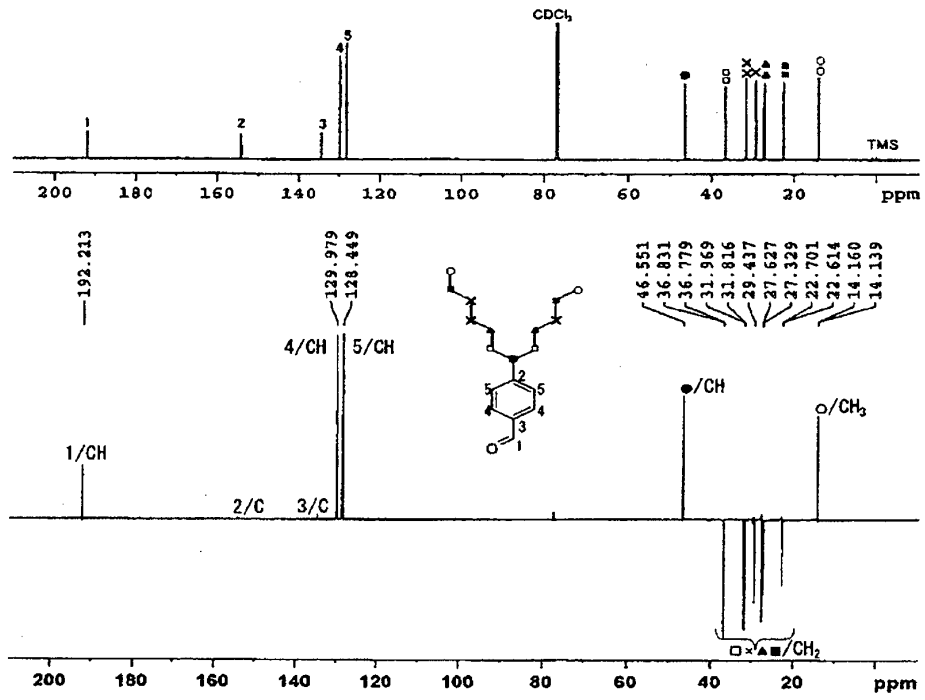
50
7. Composición de resina epoxi de acuerdo con la reivindicación 6, utilizada para recubrimiento o para ingeniería civil y construcción.

55
8. Película de revestimiento curada con resina epoxi, obtenida curando la composición de resina epoxi para revestimiento según la reivindicación 7.

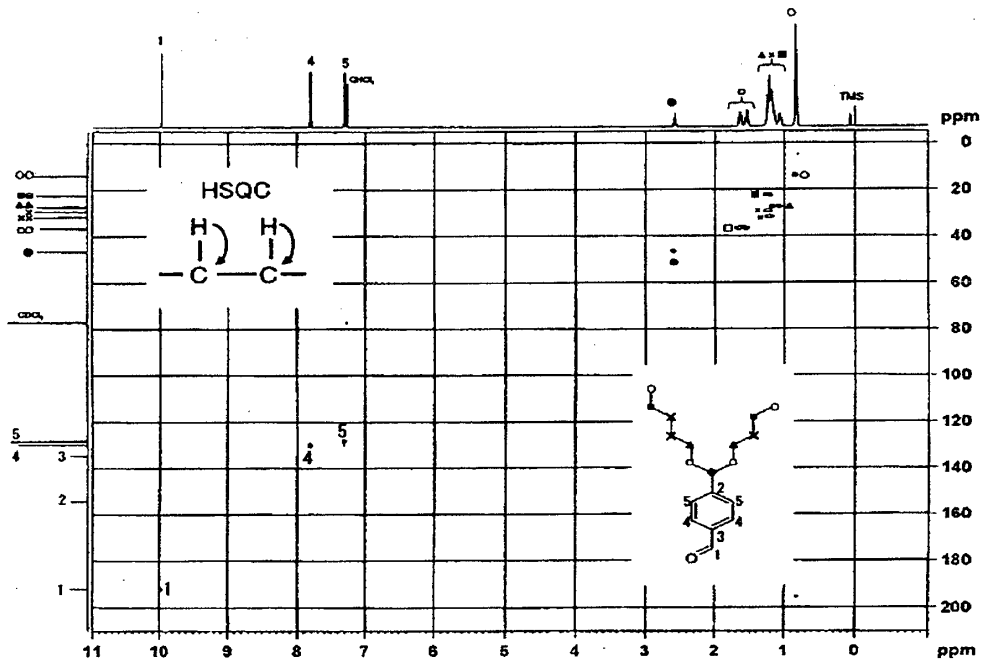
9. Material curado con resina epoxi, obtenido curando la composición de resina epoxi para ingeniería civil y construcción de acuerdo con la reivindicación 7.

10. Método para producir un aldehído aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende una etapa de formilación de un compuesto aromático que tiene un grupo alquilo ramificado teniendo de 10 a 14 átomos de carbono con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro.

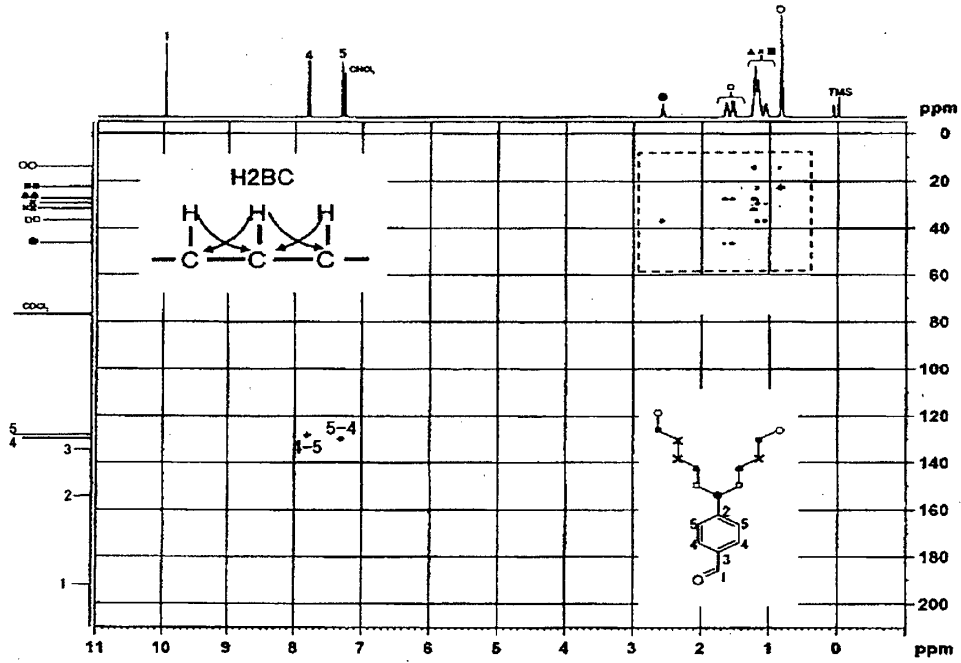
[FIG. 1]



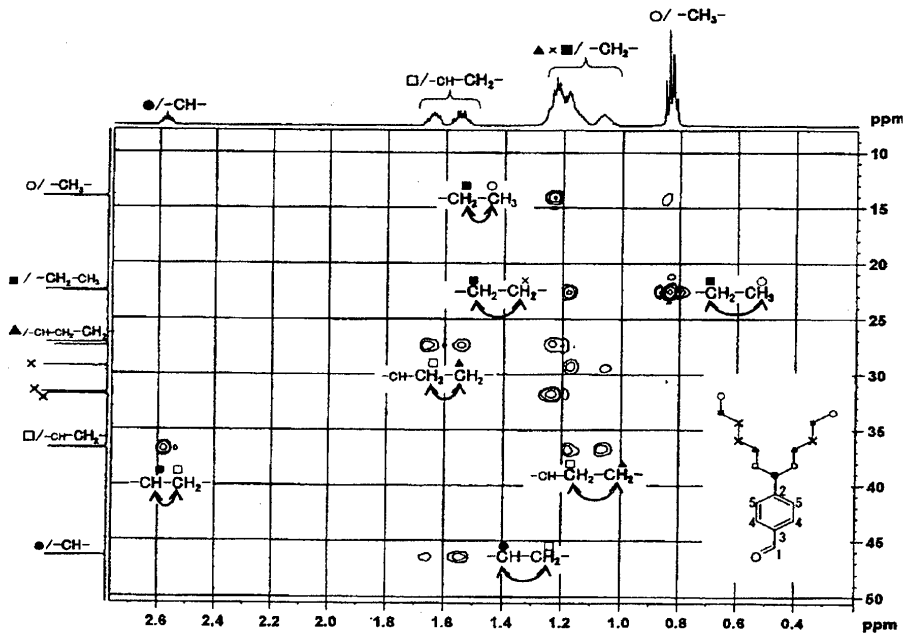
[FIG. 2]



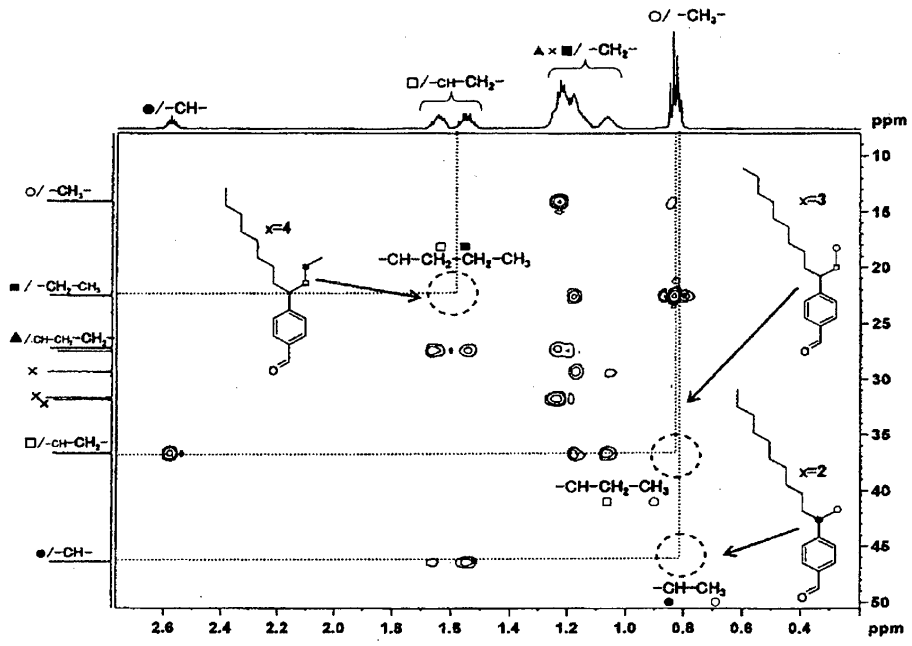
[FIG. 3]



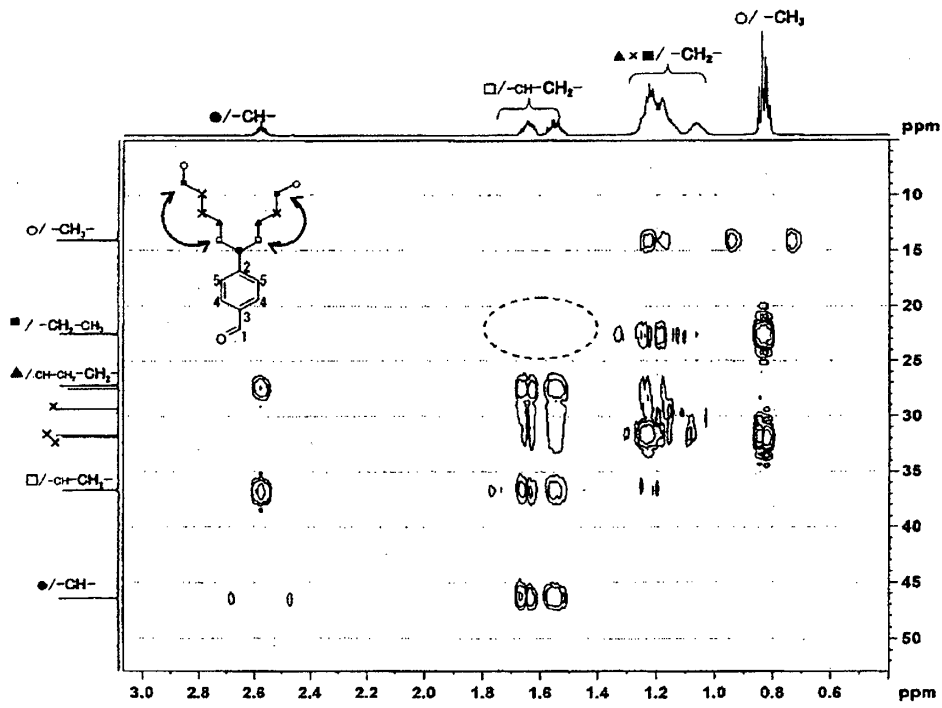
[FIG. 4]



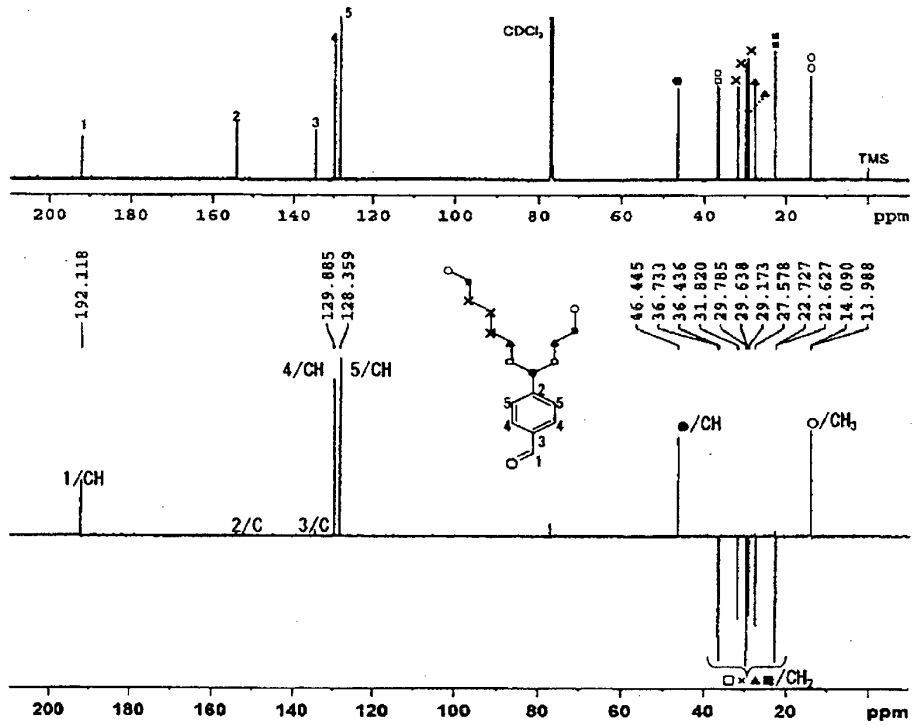
[FIG. 5]



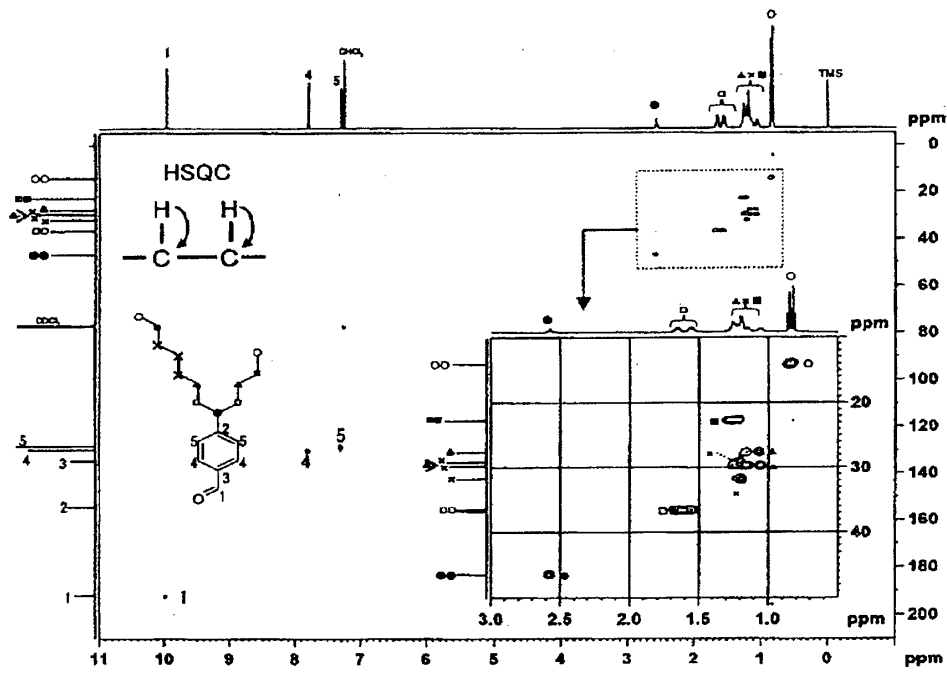
[FIG. 6]



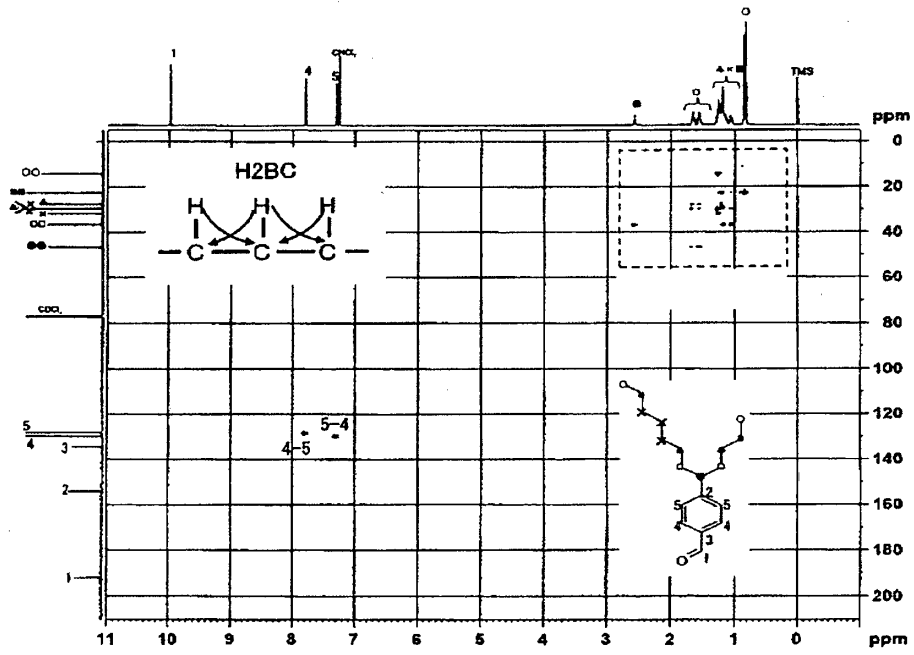
[FIG. 7]



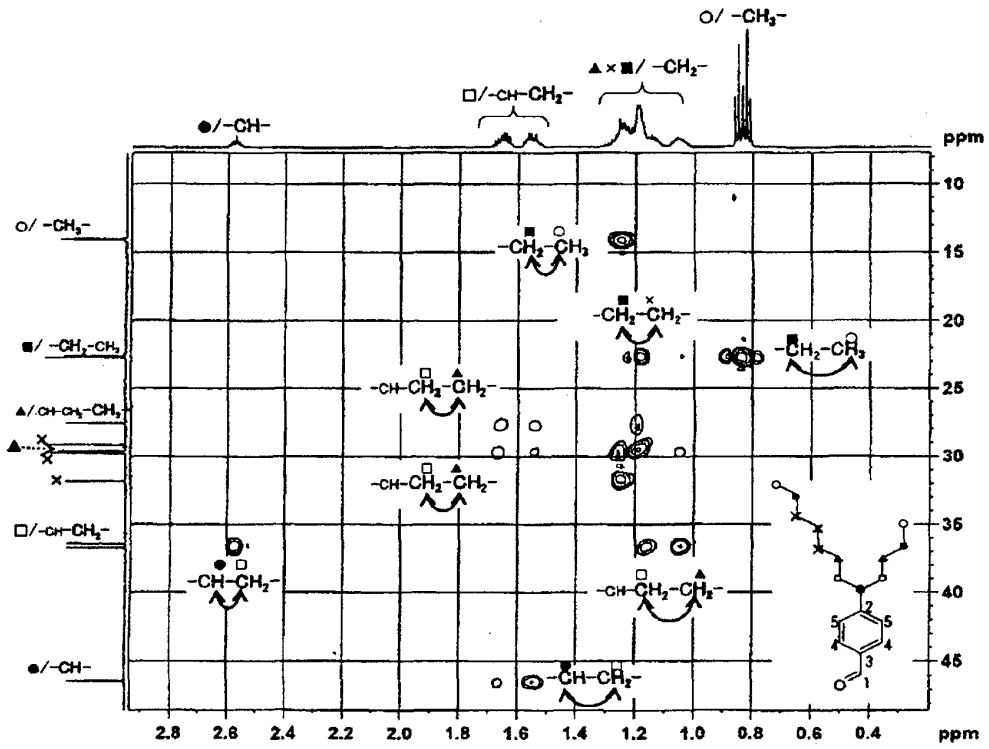
[FIG. 8]



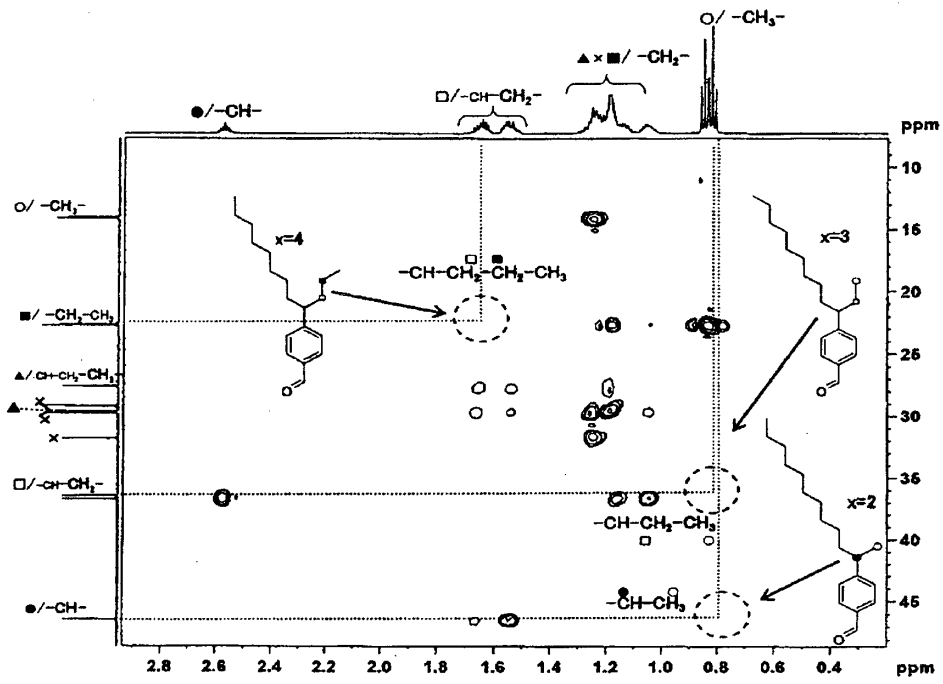
[FIG. 9]



[FIG. 10]



[FIG. 11]



[FIG. 12]

