

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 653**

51 Int. Cl.:

C08G 59/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2016 E 16192699 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 3153537**

54 Título: **Composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia que incluye fenol estirenado y método de preparación de la misma**

30 Prioridad:

06.10.2015 KR 20150140214

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

13.06.2019

73 Titular/es:

**KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.
(100.0%)
100, Cheonggyecheon-ro, Jung-gu
Seoul 04542, KR**

72 Inventor/es:

**ROH, KEE YOON;
JANG, JUNG HEE y
PARK, JE-YOUNG**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 716 653 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

Composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia que incluye fenol estirenado y método de preparación de la misma

5

Referencia cruzada a solicitud relacionada

La presente solicitud reivindica prioridad y las ventajas de la solicitud de patente coreana n.º 10-2015-0140214, presentada el martes, 6 de octubre de 2015.

10

Antecedentes**Campo**

15 La presente invención se refiere a un método para preparar una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia que incluye fenol estirenado.

Descripción de los antecedentes

20 Convencionalmente, varios ingredientes no reactivos que incluyen compuestos alquilfenólicos, tales como nonilfenol, dodecilfenol y octilfenol, resinas de hidrocarburo C₅-C₉ y los oligómeros de fenol y α -metilestireno se han añadido como un plastificante o un diluyente para el recubrimiento epoxídico de alta resistencia.

25 La solicitud de patente WO 2015/076440 describe un fenol estirenado que es útil como endurecedor o plastificante de resina epoxídica; la solicitud de patente KR 2014 000880 describe un fenol estirenado útil como agente de curado o plastificante de resina epoxídica. La solicitud de patente KR 2014 0002990 describe un alquilfenol desnudo de estireno con fuerza adhesiva mejorada y composiciones que contienen el mismo que tiene propiedades adhesivas mejoradas.

30 En particular, los compuestos alquilfenólicos se han usado ampliamente como aditivos para recubrimientos epoxídicos de alta resistencia o tensioactivos que requieren plasticidad. Sin embargo, los compuestos alquilfenólicos se presentaron como sustancias que son tóxicas para los riñones y que alteran el sistema endocrino. Por consiguiente, el uso de dichos compuestos alquilfenólicos está prohibido, y su intervalo de uso ha disminuido gradualmente a nivel mundial.

35 Además, dado que las resinas de hidrocarburo no son compuestos monoméricos, su uso es muy limitado. Además, las estructuras de los oligómeros de fenol y α -metilestireno son muy complejas, y el contenido de cada una de ellas no es uniforme.

40 Además, cuando los compuestos se mezclan con un material de recubrimiento epoxídico de alta resistencia para su uso como un plastificante y un diluyente no reactivo, el tiempo de secado es lento o irregular y, tras el uso de las mezclas, compuestos orgánicos volátiles (VOC), tal como benceno, xileno y otros compuestos a base de petróleo, permanecen en gran cantidad, lo que tiene una influencia negativa sobre el medio ambiente.

Sumario

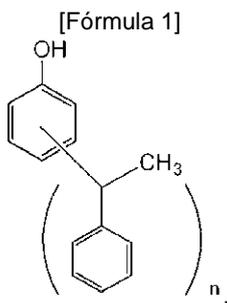
45

Por lo tanto, la presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores, y es un objeto de la presente invención proporcionar un método para preparar una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia que tenga una operabilidad superior y acorte un tiempo de secado tras el recubrimiento.

50 En la siguiente descripción, se expondrán ventajas adicionales de la invención y, en parte, serán evidentes a partir de la descripción o pueden aprenderse por la práctica de la invención.

De acuerdo con realizaciones ilustrativas de la presente invención, los objetos anteriores y otros pueden lograrse proporcionando un método para preparar una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia que incluye una resina epoxídica, como sustancia principal, y fenol estirenado que puede estar representado por la siguiente Fórmula 1:

55



en la que n es un número entero de 1 a 3.

- 5
- En una realización ilustrativa, el fenol estirenado puede incluir fenol monoestirenado, fenol diestirenado y fenol triestirenado, y el contenido del fenol monoestirenado puede ser del 30 al 50 % en peso basado en el peso total del fenol estirenado.
- 10
- En una realización ilustrativa, el fenol estirenado puede ser un endurecedor de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia, y el contenido del fenol estirenado puede ser del 1 al 30 % en peso basado en el peso total de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia.
- 15
- En una realización ilustrativa, el fenol estirenado puede ser un diluyente no reactivo de la resina epoxídica, como sustancia principal, y el contenido del fenol estirenado puede ser de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina epoxídica, como sustancia principal.
- 20
- El método de acuerdo con la presente invención incluye: (a) una etapa de preparación de un primer fenol estirenado haciendo reaccionar un compuesto fenólico con un compuesto de estireno en presencia de un primer catalizador ácido; (b) una etapa de preparación de un segundo fenol estirenado haciendo reaccionar además un producto de la etapa (a) con un compuesto de estireno en presencia de un segundo catalizador ácido; y (c) una etapa de mezcla de una resina epoxídica con el segundo fenol estirenado.
- 25
- En una realización ilustrativa, el primer catalizador ácido puede ser un catalizador de ácido fosfórico.
- 30
- En una realización ilustrativa, el primer fenol estirenado puede incluir fenol monoestirenado, fenol diestirenado y fenol triestirenado, y el contenido del fenol monoestirenado puede ser del 60 al 90 % en peso basado en el peso total del primer fenol estirenado.
- 35
- En una realización ilustrativa, el segundo catalizador ácido puede ser uno o más seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido *p*-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, arcilla y resina de intercambio iónico.
- En una realización ilustrativa, una proporción de equivalencia del segundo catalizador ácido: el compuesto fenólico puede ser de 0,0001 a 0,01:1.
- 40
- En una realización ilustrativa, una proporción de equivalencia del compuesto fenólico: el compuesto de estireno añadido además en la etapa (b) puede ser de 1:0,1 a 1.
- 45
- En una realización ilustrativa, en la etapa (c), se puede mezclar del 1 al 30 % en peso del segundo fenol estirenado basado en el peso total de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia.
- En una realización ilustrativa, en la etapa (c), se pueden mezclar de 1 a 30 partes en peso del segundo fenol estirenado basado en 100 partes en peso de la resina epoxídica.
- 50
- En una realización ilustrativa, el segundo fenol estirenado puede incluir fenol monoestirenado, fenol diestirenado y fenol triestirenado, y el contenido del fenol monoestirenado puede ser del 30 al 50 % en peso basado en el peso total del segundo fenol estirenado.
- 55
- En una realización ilustrativa, el contenido de un compuesto fenólico restante sin reaccionar del segundo fenol estirenado puede ser del 1 % en peso o inferior.
- Se debe entender que tanto la anterior descripción general como la siguiente descripción detallada, son meramente ilustrativas y explicativas, y pretenden proporcionar una explicación adicional de la invención reivindicada.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos, que se incluyen para proporcionar una comprensión adicional de la invención y se incorporan y constituyen una parte de esta especificación, ilustran realizaciones ilustrativas de la invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención.

La FIG. 1 ilustra esquemáticamente un método para preparar una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia de acuerdo con una realización ilustrativa de la presente invención.

La FIG. 2 ilustra esquemáticamente los resultados de medición de la vida útil de una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia de acuerdo con una realización ilustrativa de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones ilustradas

A continuación, se describirán las realizaciones ilustrativas de la presente divulgación con detalle en relación con los dibujos adjuntos. A lo largo de la memoria descriptiva, los números de referencia similares denotan elementos similares que tienen las mismas funciones o funciones similares. Para mayor claridad, se omitirá la descripción detallada de los componentes o funciones evidentes para los expertos en la materia. Debe entenderse que las siguientes realizaciones ilustrativas se proporcionan a modo de ejemplo, y que la presente divulgación no se limita a las realizaciones ilustrativas desveladas en el presente documento, pudiendo ser implementada en diferentes formas por los expertos en la materia.

Cuando se hace referencia a un elemento o a una capa como "en", "conectado/a a" o "acoplado/a a" otro elemento o a otra capa, puede estar directamente en, conectado/a o acoplado/a al otro elemento o a la otra capa, o puede haber elementos o capas intermedios. Cuando, sin embargo, se hace referencia a un elemento o a una capa como "directamente en", "directamente conectado/a a" o "directamente acoplado/a a" otro elemento o a otra capa, no hay presentes elementos ni capas intermedios. Para los fines de esta divulgación, "al menos uno de X, Y y Z" y "al menos uno seleccionado del grupo que consiste en X, Y y Z" puede interpretarse solo como X, solo como Y, solo como Z, o cualquier combinación de dos o más de X, Y y Z, de modo que, por ejemplo, XYZ, XYY, YZ y ZZ. Números similares se refieren a elementos similares en todo el documento. Como se usa en el presente documento, el término "y/o" incluye todas y cada una de las combinaciones de uno o más de los elementos enumerados asociados.

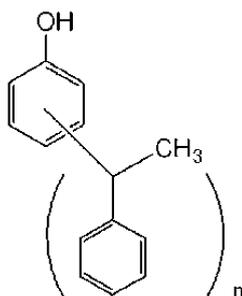
Aunque los términos primero/a, segundo/a, etc., pueden usarse en el presente documento para describir diversos elementos, componentes, regiones, capas y/o secciones, estos elementos, componentes, regiones, capas y/o secciones no deben estar limitados por estos términos. Estos términos se usan para distinguir un elemento, un componente, una región, una capa y/o una sección de otro elemento, componente, región, capa y/o sección. Por lo tanto, un primer elemento, componente, región, capa y/o sección analizado a continuación podría denominarse un segundo elemento, componente, región, capa y/o sección sin apartarse de las enseñanzas de la presente divulgación.

La terminología usada en el presente documento tiene el fin de describir realizaciones ilustrativas particulares, y no pretende ser limitante. Como se usa en el presente documento, las formas en singular, "un", "una" y "el" y "la" también pretenden incluir las formas en plural, a menos que el contexto indique claramente otra cosa. Por otra parte, Los términos "comprende", "que comprende", "incluye" y/o "que incluye", cuando se usan en la presente memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes establecidos y/o grupos de los mismos, pero no excluye la presencia ni la adición de una o más características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes diferentes y/o grupos de los mismos.

Salvo que se definan de otro modo, todos los términos (incluyendo términos técnicos y científicos) usados en el presente documento tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente una persona normalmente experta en la técnica a la que pertenece la presente divulgación. Los términos, tales como los definidos en los diccionarios de uso común, deben interpretarse como si tuvieran un significado que sea coherente con su significado en el contexto de la técnica pertinente, y no se interpretarán en un sentido idealizado o demasiado formal, a menos que se indique expresamente en el presente documento.

La composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia preparada de acuerdo con la invención incluye una resina epoxídica, como sustancia principal, y un fenol estirenado que puede estar representado por la siguiente Fórmula 1:

[Fórmula 1]



5 en la que n es un número entero de 1 a 3.

La expresión “material de recubrimiento epoxídico de alta resistencia” usada en la presente memoria descriptiva se refiere a un material de recubrimiento para proteger puentes, estructuras marinas, generadores de energía, grandes estructuras de plantas, barcos, contenedores u otras estructuras de hierro expuestas a ambientes severamente corrosivos durante mucho tiempo, y puede entenderse como un concepto diferente al de los materiales de recubrimiento epoxídico generales usados en los electrodomésticos o en los exteriores de edificios.

El fenol estirenado puede incluir fenol monoestirenado, fenol diestirenado y fenol triestirenado, y el contenido del fenol monoestirenado puede ser del 30 al 50 % en peso basado en el peso total del fenol estirenado.

Además, el fenol estirenado puede ser un endurecedor de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia, y el contenido del fenol estirenado puede ser del 1 al 30 % en peso basado en el peso total de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia. En este caso, el fenol estirenado puede ser un endurecedor que endurezca directamente la composición de resina epoxídica incluida en la sustancia principal epoxídica. Como alternativa, el fenol estirenado se puede usar con un endurecedor separado y, por lo tanto, puede funcionar como un acelerador del endurecimiento para duplicar el rendimiento del endurecimiento y la velocidad del endurecedor separado.

Cuando el contenido de fenol estirenado, como endurecedor, es inferior al 1 % en peso basado en el peso total de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia, el efecto de aceleración del endurecimiento sobre la composición de recubrimiento de alta resistencia puede ser mínimo. Cuando el contenido de fenol estirenado es superior al 30 % en peso basado en el peso total de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia, la durabilidad y la resistencia adhesiva de la resina epoxídica, como sustancia principal, pueden disminuir.

Paralelamente, el fenol estirenado puede ser un diluyente no reactivo de la resina epoxídica, como sustancia principal, y el contenido del fenol estirenado puede ser de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina epoxídica, como sustancia principal. Cuando el contenido de fenol estirenado, como diluyente no reactivo, es inferior a 1 parte en peso basado en 100 partes en peso de la resina epoxídica, como sustancia principal, los efectos de plasticidad y dilución sobre la composición de resina epoxídica pueden ser mínimos. Cuando el contenido del fenol estirenado es superior a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina epoxídica, la durabilidad y la resistencia adhesiva de la resina epoxídica, como sustancia principal, pueden disminuir.

En las composiciones de recubrimiento epoxídico convencionales preparadas mezclando una sustancia principal compuesta de una resina epoxídica con una parte de endurecedor, se usó fenol estirenado como un ingrediente de la parte de endurecedor. Sin embargo, el fenol estirenado usado en la parte de endurecedor incluye el 50 % en peso o más de fenol monoestirenado para proporcionar endurecimiento a la composición de recubrimiento al mezclarse con la sustancia principal en la preparación de la composición de recubrimiento epoxídico. Por consiguiente, la adición del fenol estirenado es irrelevante para la plasticidad y operabilidad de la propia resina epoxídica, como sustancia principal, de la composición de recubrimiento epoxídico.

Es decir, cuando el fenol estirenado en el que el contenido de fenol monoestirenado es del 30 al 50 % en peso se usa como un diluyente no reactivo o un endurecedor de la composición de resina epoxídica, como sustancia principal, de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia, la viscosidad disminuye y, por lo tanto, al mezclar y recubrir, se pueden mejorar la operabilidad, la fluidez y la autonivelación. Además, un valor de hidroxilo (valor de OH) puede mantenerse en un estado similar al valor de nonilfenol convencional (de 240 a 25), por lo que puede facilitarse la reacción de endurecimiento y acortarse el tiempo de secado a temperatura ambiente.

La FIG. 1 ilustra un método para preparar una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia de acuerdo con una realización ilustrativa de la presente invención. Con referencia a la FIG. 1, un método para preparar la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia de acuerdo con otra realización ilustrativa de la presente invención puede incluir (a) una etapa de preparación de un primer fenol estirenado haciendo reaccionar un compuesto

fenólico con un compuesto de estireno en presencia de un primer catalizador ácido; (b) una etapa de preparación de un segundo fenol estirenado haciendo reaccionar además un producto de la etapa (a) con un compuesto de estireno en presencia de un segundo catalizador ácido; y (c) una etapa de mezcla de una resina epoxídica con el segundo fenol estirenado.

5 En las etapas (a) y (b), el compuesto fenólico y el compuesto de estireno se alquilan en presencia de un catalizador ácido, preparando de este modo fenol estirenado. En este caso, se pueden generar fenol monoestirenado (MSP), en el que un compuesto de estireno está sustituido con una posición *orto* o *para* de un compuesto fenólico, fenol diestirenado (DSP), en el que dos compuestos de estireno están unidos a posiciones *orto-para* u *orto-orto* de un compuesto fenólico, y fenol triestirenado (TSP) en el que tres compuestos de estireno están unidos a las posiciones *orto-para* de un compuesto fenólico. Una proporción entre los productos generados puede ser diferente dependiendo del tipo de catalizador usado o de la temperatura de reacción.

10 El compuesto fenólico y el compuesto de estireno, como reactantes, se pueden usar solos o como una mezcla con uno de sus derivados. Por consiguiente, se puede preparar una variedad más amplia de fenoles.

15 En particular, el compuesto fenólico puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en fenol, *o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, 3,4-xilenol, 2,3-xilenol, *o*-etilfenol, *m*-etilfenol, *p*-etilfenol, *p*-*terc*-butilfenol, *p*-octilfenol, *m*-metoxifenol, *p*-metoxifenol, 3,4-dimetoxifenol, 2-metoxi-4-metilfenol, metoxifenol, *p*-etoxifenol, *m*-propoxifenol, *p*-propoxifenol, *m*-butoxifenol, *p*-butoxifenol, 2-metil-4-isopropilfenol, *o*-clorofenol, *m*-clorofenol, *p*-clorofenol, dihidroxibifenilo, bisfenol A, fenilfenol, resorcinol y naftol.

20 Además, el compuesto de estireno puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, *o*-metilestireno, *m*-metilestireno, *p*-metilestireno, *terc*-butilestireno, α -metilviniltolueno, dimetilestireno, cloroestireno, dicloroestireno, bromoestireno, dibromoestireno y vinilnaftaleno.

25 En la etapa (a), el primer fenol estirenado que incluye fenol monoestirenado, fenol diestirenado y fenol triestirenado puede generarse a través de la alquilación del compuesto fenólico y del compuesto de estireno. En particular, en la etapa (a), el contenido de fenol monoestirenado en el primer fenol estirenado puede aumentarse hasta un intervalo del 60 al 90 % en peso aplicando exclusivamente un catalizador de ácido fosfórico a la alquilación.

30 Como la alquilación entre el compuesto fenólico y el compuesto de estireno es una reacción exotérmica, la temperatura aumenta durante la alquilación. Por consiguiente, la alquilación se puede llevar a cabo en un intervalo de temperatura de 120 a 200 °C, preferentemente, en un intervalo de temperaturas de 140 a 170 °C.

35 En general, el tamaño del catalizador de ácido fosfórico, debido a la característica estructural molecular del catalizador de ácido fosfórico, es mayor que el de un catalizador de ácido sulfúrico que presenta una actividad superior, y la actividad del catalizador de ácido fosfórico es menor que la del catalizador de ácido sulfúrico. Por consiguiente, la temperatura de reacción del catalizador de ácido fosfórico es relativamente alta en comparación con la del catalizador de ácido sulfúrico.

40 Sin embargo, dado que el catalizador de ácido fosfórico tiene una selectividad superior en comparación con el catalizador de ácido sulfúrico, una proporción en la composición del fenol estirenado generado usando el catalizador de ácido fosfórico es diferente de la del fenol estirenado generado usando el catalizador de ácido sulfúrico. En particular, se puede obtener un primer fenol estirenado en el que el contenido de fenol monoestirenado, en el que la posición 4' del compuesto fenólico está sustituida con un compuesto de estireno, es del 60 al 90 % en peso, preferentemente del 65 al 80 % en peso basado en el peso total de un producto.

45 En la etapa (b), el fenol monoestirenado y el fenol diestirenado del primer fenol estirenado se pueden alquilar además añadiendo además un compuesto de estireno en presencia de un catalizador diferente del primer catalizador ácido. Además, se puede alquilar un compuesto fenólico que queda tras la implementación de la etapa (a).

50 Es decir, el fenol monoestirenado del primer fenol estirenado se convierte en fenol di- o tri-estirenado añadiendo solo el compuesto de estireno sin la adición del compuesto fenólico, por lo que el contenido de fenol monoestirenado del primer fenol estirenado se puede reducir.

55 Como la alquilación entre el compuesto fenólico y el compuesto de estireno corresponde a una reacción exotérmica, la temperatura se eleva durante la alquilación. Por consiguiente, la alquilación se puede llevar a cabo en un intervalo de temperaturas de 90 a 180 °C, preferentemente, en un intervalo de temperaturas de 120 a 160 °C.

60 En la etapa (b), el segundo fenol estirenado que incluye fenol monoestirenado, fenol diestirenado y fenol triestirenado puede generarse mediante la alquilación entre el compuesto de estireno y el primer fenol estirenado, y la alquilación entre el compuesto de estireno y el compuesto fenólico restante. En este caso, dado que la alquilación entre el compuesto de estireno y el primer fenol estirenado es relativamente dominante, el contenido de fenol monoestirenado en el segundo fenol estirenado puede disminuir del 30 al 50 % en peso, en comparación con el primer fenol estirenado.

65

5 Cuando se usa el segundo fenol estirenado en el que el contenido de un fenol monoestirenado es del 30 al 50 % en peso como endurecedor o diluyente no reactivo de la composición de resina epoxídica, como sustancia principal, de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia, la viscosidad disminuye y, por lo tanto, al mezclar y recubrir, se pueden aumentar la operabilidad, la fluidez y la autonivelación. Además, un valor de hidroxilo (valor de OH) puede mantenerse en un estado similar a un valor de nonilfenol convencional (de 240 a 25), por lo que puede facilitarse la reacción de endurecimiento y acortarse el tiempo de secado a temperatura ambiente.

10 Además, en la etapa (b), el contenido de un compuesto fenólico restante sin reaccionar en el segundo fenol estirenado puede disminuir hasta el 1 % en peso o menos, dependiendo de un tiempo de adición del compuesto de estireno y un tipo de catalizador usado. Por consiguiente, se pueden aumentar la eficiencia del proceso y la viabilidad económica.

15 En este caso, el segundo catalizador ácido puede ser uno o más seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido *p*-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, arcilla y una resina de intercambio iónico. Preferentemente, el segundo catalizador ácido es ácido sulfúrico.

20 Una proporción de equivalencia del segundo catalizador ácido: compuesto fenólico, como reactante, puede ser de 0,0001 a 0,01:1, preferentemente, de 0,0001 a 0,002:1. Cuando la proporción de los equivalentes del segundo catalizador ácido con respecto a los equivalentes del compuesto fenólico es superior a 0,0001, el efecto de eliminación de un compuesto fenólico restante sin reaccionar puede ser bajo. Cuando la proporción de los equivalentes del segundo catalizador ácido con respecto a los equivalentes del compuesto fenólico es superior a 0,01, el aislamiento y la recogida de un producto podrían no ser fáciles.

25 Además, una proporción de equivalencia del compuesto fenólico: compuesto de estireno añadido además en la etapa (b) puede ser de 1:0,1 a 1, preferentemente, de 1:0,3 a 0,5. Cuando la proporción de los equivalentes del compuesto de estireno con respecto a los equivalentes del compuesto fenólico es superior a 0,1, el efecto de eliminación de un compuesto fenólico restante sin reaccionar es bajo. Cuando la proporción de los equivalentes del compuesto de estireno con respecto a los equivalentes del compuesto fenólico es superior a 1, se genera un compuesto de estireno restante sin reaccionar y, por lo tanto, la eficiencia del proceso puede disminuir.

30 Una vez finalizada la alquilación de la etapa (b), se realiza la reacción de neutralización añadiendo una solución acuosa básica, y luego la solución resultante se evapora al vacío para eliminar la humedad de la misma. Posteriormente, se retira una sal neutralizada de un filtro, obteniéndose así un fenol estirenado filtrado.

35 La solución acuosa básica puede ser una o más seleccionadas del grupo que consiste en una solución acuosa de carbonato de sodio, una solución acuosa de carbonato de potasio, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de hidróxido de potasio, pero se puede usar cualquier solución que permita la neutralización en condiciones suaves.

40 En la etapa (c), la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia se puede preparar mezclando la resina epoxídica con el segundo fenol estirenado.

45 En este caso, el segundo fenol estirenado se mezcla en una cantidad del 1 al 30 % en peso basado en un peso total de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia, por lo que se usa como un endurecedor de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia.

Además, el segundo fenol estirenado se mezcla en una cantidad de 1 a 30 partes en peso basada en 100 partes en peso de la resina epoxídica, usándose así como un diluyente no reactivo de la resina epoxídica, como sustancia principal.

50 Los tipos y los contenidos de la resina epoxídica y del segundo fenol estirenado se han proporcionado anteriormente.

A continuación, la presente invención se describe en detalle a continuación con referencia a los ejemplos.

55 Ejemplo 1

60 Se añadió un catalizador de ácido fosfórico (0,625 g, 0,006 eq) a fenol (100 g, 1 eq) y luego se añadió estireno (127,3 g, 1,15 eq) gota a gota durante dos horas hasta que la temperatura se elevó de 140 °C a 170 °C. Una vez completada la adición del estireno, se realizó la reacción a la misma temperatura durante una hora. Posteriormente, se redujo la temperatura de reacción hasta 150 °C y se añadió un catalizador de ácido sulfúrico (0,019 g, 0,00018 eq) a la mezcla, y luego se añadió gota a gota estireno (55,35 g, 0,5 eq) a la misma durante 30 minutos. Una vez completada la adición del estireno, se realizó la reacción a la misma temperatura durante una hora, obteniéndose así una solución que incluía fenol estirenado.

65 Posteriormente, se realizó la neutralización durante 30 minutos mientras se añadía carbonato de sodio (0,698 g, 0,0062 eq) disuelto en agua destilada a la solución obtenida a 100 °C. Se retiró la humedad de una solución resultante mediante evaporación al vacío, y la sal neutralizada se eliminó mediante filtración. Como resultado de ello, se obtuvo fenol estirenado purificado.

Ejemplo 2

5 El fenol estirenado se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó ácido *p*-toluensulfónico (0,036 g, 0,00018 eq), en lugar de un catalizador de ácido sulfúrico, como catalizador.

Ejemplo 3

10 El fenol estirenado se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó ácido metanosulfónico (0,018 g, 0,00018 eq), en lugar de un catalizador de ácido sulfúrico, como catalizador.

Ejemplo comparativo 1

15 Se añadió un catalizador de ácido sulfúrico (0,188 g, 0,0018 eq) a fenol (100 g, 1 eq) y luego se añadió estireno (133 g, 1,2 eq) gota a gota lentamente durante dos horas hasta que la temperatura se elevó de 90 °C a 95 °C. Una vez completada la adición del estireno, se realizó la reacción a la misma temperatura durante una hora, obteniéndose así una solución que incluía fenol estirenado.

20 Posteriormente, se realizó la neutralización durante 30 minutos mientras se añadía carbonato de sodio (0,203 g, 0,0018 eq) disuelto en agua destilada a la solución obtenida a 100 °C. Se retiró la humedad de una solución resultante mediante evaporación al vacío, y la sal neutralizada se eliminó mediante filtración. Como resultado de ello, se obtuvo fenol estirenado purificado.

Ejemplo comparativo 2

25 El fenol estirenado se preparó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se usó ácido polifosfórico (4,7 g), en lugar de un catalizador de ácido sulfúrico, como catalizador.

Ejemplo comparativo 3

30 El fenol estirenado se preparó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se usó ácido *p*-toluenosulfónico (0,364 g), en lugar de un catalizador de ácido sulfúrico, como catalizador.

Ejemplo comparativo 4

35 El fenol estirenado se preparó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se usó ácido metanosulfónico (0,182 g), en lugar de un catalizador de ácido sulfúrico, como catalizador.

Ejemplo comparativo 5

40 El fenol estirenado se preparó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se usó arcilla (0,56 g), en lugar de un catalizador de ácido sulfúrico, como catalizador.

Ejemplo comparativo 6

45 El fenol estirenado se preparó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se usó una resina de intercambio iónico (0,38 g), en lugar de un catalizador de ácido sulfúrico, como catalizador.

50 Ejemplo experimental 1: Análisis de composiciones de productos dependiendo de los tipos de catalizadores y métodos de preparación

Para analizar las composiciones de fenoles estirenados obtenidos de acuerdo con los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos comparativos 1 a 6, se realizó una cromatografía de gases (GC). Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1.

55

[Tabla 1]

Clasificación	Objeto de análisis	Análisis de GC (% de área de los máximos)				
		Estireno restante	Fenol restante	MSP	DSP	TSP
Ejemplo 1	Producto intermedio	1,55	2,86	77,59	15,12	0,38
	Producto final	0	0,05	41,03	47,24	8,22
Ejemplo 2	Producto intermedio	4,83	6,15	69,07	17,34	0,51
	Producto final	0,42	0,39	41,93	45,47	8,56

Clasificación	Objeto de análisis	Análisis de GC (% de área de los máximos)				
		Estireno restante	Fenol restante	MSP	DSP	TSP
Ejemplo 3	Producto intermedio	3,02	4,51	74,33	14,50	0,61
	Producto final	0,09	0,06	43,89	44,47	7,15
Ejemplo comparativo 1	Producto final	0	8,10	39,05	40,54	11,94
Ejemplo comparativo 2	Producto final	0	8,13	39,38	41,42	10,91
Ejemplo comparativo 3	Producto final	0	7,40	37,60	41,34	12,15
Ejemplo comparativo 4	Producto final	0	7,74	38,33	42,10	11,55
Ejemplo comparativo 5	Producto final	0	7,59	37,62	42,81	11,90
Ejemplo comparativo 6	Producto final	0	8,01	38,20	42,17	11,06

Con referencia a la tabla 1, puede confirmarse que, en los fenoles estirenados de los Ejemplos 1 a 3 y Ejemplos comparativos 1 a 5, el contenido de fenol monoestirenado de un producto se ajusta en un intervalo del 30 al 50 % en peso. Además, puede confirmarse que, si bien el contenido de fenol restante sin reaccionar es del 7 % en peso o superior en los fenoles estirenados preparados de acuerdo con los Ejemplos comparativos 1 a 6, el contenido de fenol restante sin reaccionar es del 1 % en peso o inferior en los fenoles estirenados preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 a 3. Por consiguiente, se puede confirmar que se mejoró en gran medida la eficacia del proceso de preparación de fenol estirenado.

10 Ejemplo de preparación 1

Se preparó una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia que incluía una resina epoxídica (KER 880), un endurecedor (KCA 4304) y el fenol estirenado del Ejemplo 1, como diluyente no reactivo. En la siguiente Tabla 2, se muestra una proporción de mezcla particular.

[Tabla 2]

Constituyentes	Contenido (% en peso)
Resina epoxídica (KER 880)	60,793
Endurecedor (KCA 4304)	35,643
Diluyente no reactivo (fenol estirenado)	3,564

Ejemplo de preparación 2

20 Se preparó una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia que incluía una resina epoxídica (que contenía KER 3001-X-75, Xileno al 25 %), un endurecedor (que contenía KCA 2230-70, Xileno al 20 %) y el fenol estirenado del Ejemplo de preparación 1, como diluyente no reactivo. En la siguiente Tabla 3, se muestra una proporción de mezcla particular.

[Tabla 3]

Constituyentes	Contenido (% en peso)
Resina epoxídica (que contiene KER 3001-X-75, Xileno al 25 %)	67,732
Endurecedor (que contiene KCA 2230-X-70, Xileno al 30 %)	26,890
Diluyente no reactivo (que contiene fenol estirenado)	5,378

Ejemplo de preparación comparativo 1

30 Se preparó una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 1, excepto que se usaron oligómeros de fenol y α -metilestireno como diluyentes no reactivos.

Ejemplo de preparación comparativo 2

Se preparó una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia de la misma manera que en el Ejemplo de

preparación 2, excepto que se usaron oligómeros de fenol y α -metilestireno como diluyentes no reactivos.

Ejemplo experimental 2: Medición del tiempo de secado de composiciones de recubrimiento epoxídico de alta resistencia

5 Para medir el tiempo de secado, se dispuso una celda para recubrimiento (espesor de 200 μ m) sobre una placa de vidrio (ancho: 30 cm, altura: 2,5 cm), y se vertió en la celda la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia de acuerdo con cada uno de los Ejemplos de preparación 1 y 2 y los Ejemplos de preparación comparativos 1 y 2. Posteriormente, se frotó la celda desde una parte superior de la placa de vidrio hasta una parte inferior de la misma de modo que se recubrió la placa de vidrio con la composición de recubrimiento epoxídica de alta resistencia. 10 Posteriormente, se configuró un dispositivo de registro del tiempo de secado para realizar una medición de 12 horas y, tras marcar un punto de inicio, se midió el tiempo de secado a temperatura ambiente. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 4.

15

[Tabla 4]

Clasificación	Tiempo de secado
Ejemplo de preparación 1	4 h y 40 min
Ejemplo de preparación 2	8 h y 20 min
Ejemplo de preparación comparativo 1	5 h
Ejemplo de preparación comparativo 2	9 h y 20 min

20

Con referencia a la tabla 4, se puede confirmar que el tiempo de secado de las composiciones de recubrimiento epoxídico de alta resistencia de los Ejemplos de preparación 1 y 2, en las que se usa fenol estirenado como diluyente no reactivo, se reduce respectivamente en aproximadamente del 10 % al 12 %, en comparación con los de las composiciones de recubrimiento epoxídico de alta resistencia de los Ejemplos de preparación comparativos 1 y 2, en los que se usan oligómeros de fenol y de α -metilestireno.

Ejemplo experimental 3: Medición de la vida útil de las composiciones de recubrimiento epoxídico de alta resistencia

25

La vida útil se refiere a un tiempo durante el que dos o más ingredientes mantienen la fluidez adecuada, sin que se gelatinicen ni endurezcan, tras la preparación de una composición de recubrimiento. La vida útil se puede medir observando el cambio de viscosidad dependiente del tiempo a 25 °C por medio de un viscosímetro rotacional (viscosímetro Brookfield HAT).

30

Se midió la vida útil de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia de acuerdo con el Ejemplo de preparación 2 y el Ejemplo de preparación comparativo 2, y sus resultados se ilustran en la FIG. 2. Con referencia a la FIG. 2, la vida útil de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia del Ejemplo de preparación 2, en la que se usa fenol estirenado como diluyente no reactivo, es similar a la de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia del Ejemplo de preparación comparativo 2, en la que se usan oligómeros de fenol y α -metilestireno. Por consiguiente, se puede confirmar que la característica de cambio de viscosidad y la operabilidad de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia del Ejemplo de preparación 2 son similares a las de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia del Ejemplo de preparación comparativo 2.

35

40

De acuerdo con un ejemplo de la presente invención, cuando se usa fenol estirenado que incluye una cantidad predeterminada de fenol monoestirenado como endurecedor o diluyente no reactivo para una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia, se puede mejorar la operabilidad y se puede acortar el tiempo de secado tras el recubrimiento.

45

Los efectos de la presente invención no se limitan a los efectos mencionados anteriormente, y se debe entender que incluyen todos los efectos interpretados por las construcciones desveladas en la descripción detallada o las reivindicaciones de la presente invención.

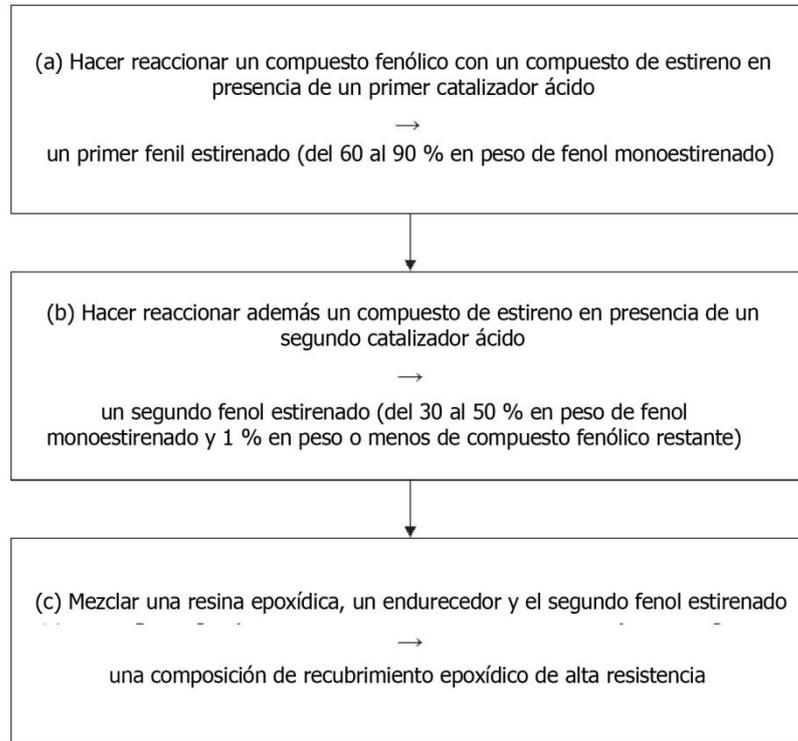
50

La descripción anteriormente mencionada de la presente invención se proporciona a modo de ejemplo, y los expertos en la materia entenderán que la presente invención puede cambiarse o modificarse a otras formas específicas sin cambiar ni modificar el espíritu técnico o las características esenciales de la presente invención. Por lo tanto, debe entenderse que los ejemplos mencionados anteriormente se proporcionan solo a modo ilustrativo, y no se proporcionan para limitar la presente invención. Debe entenderse que el alcance de la presente invención está definido por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia, comprendiendo el método:
- 5 preparar un primer fenol estirenado haciendo reaccionar un compuesto fenólico con un compuesto de estireno en presencia de un primer catalizador ácido;
 preparar un segundo fenol estirenado haciendo reaccionar además el primer fenol estirenado con un compuesto de estireno en presencia de un segundo catalizador ácido; y
- 10 mezclar una resina epoxídica con el segundo fenol estirenado.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer catalizador ácido es un catalizador de ácido fosfórico.
- 15 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el primer fenol estirenado comprende fenol monoestirenado, fenol diestirenado y fenol triestirenado, y un contenido del fenol monoestirenado es del 60 al 90 % en peso basado en el peso total del primer fenol estirenado.
- 20 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo catalizador ácido es uno o más seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido *p*-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, arcilla y resina de intercambio iónico.
- 25 5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una proporción de equivalencia del segundo catalizador ácido: compuesto fenólico es de 0,0001 a 0,01:1.
- 30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una proporción de equivalencia del compuesto fenólico: compuesto de estireno añadido además en la preparación del segundo fenol estirenado es de 1:0,1 a 1.
- 35 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la mezcla de la resina epoxídica, se mezcla del 1 al 30 % en peso del segundo fenol estirenado basado en el peso total de la composición de recubrimiento epoxídico de alta resistencia.
- 40 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la mezcla de la resina epoxídica, se mezclan de 1 a 30 partes en peso del segundo fenol estirenado basado en 100 partes en peso de la resina epoxídica.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el segundo fenol estirenado comprende fenol monoestirenado, fenol diestirenado y fenol triestirenado, y un contenido del fenol monoestirenado es del 30 al 50 % en peso basado en el peso total del segundo fenol estirenado.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un contenido de un compuesto fenólico restante sin reaccionar del segundo fenol estirenado es del 1 % en peso o inferior.

【FIG. 1】



【FIG. 2】

