



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 325 089**

51 Int. Cl.:

C08G 59/66 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06000159 .1**

96 Fecha de presentación : **05.01.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1806375**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2007**

54

Título: **Procedimiento para la obtención de composiciones acuosas que comprenden agentes de curado de resinas epoxi.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.08.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.08.2009

73

Titular/es: **Cognis IP Management GmbH
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72

Inventor/es: **Bigorra Llosas, Joaquín;
Ortuno, Andrés;
Llaurado, Luis;
Hierro, José Manuel y
Sabbadini, Giorgio**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 325 089 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

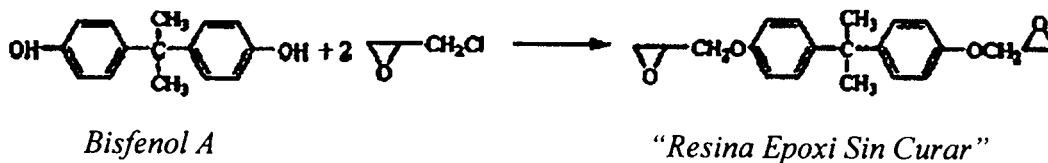
Procedimiento para la obtención de composiciones acuosas que comprenden agentes de curado de resinas epoxi.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención está relacionada con el campo de los adhesivos y composiciones de revestimiento y, más particularmente, con un procedimiento mejorado para la obtención de composiciones acuosas de resinas epoxi curadas.

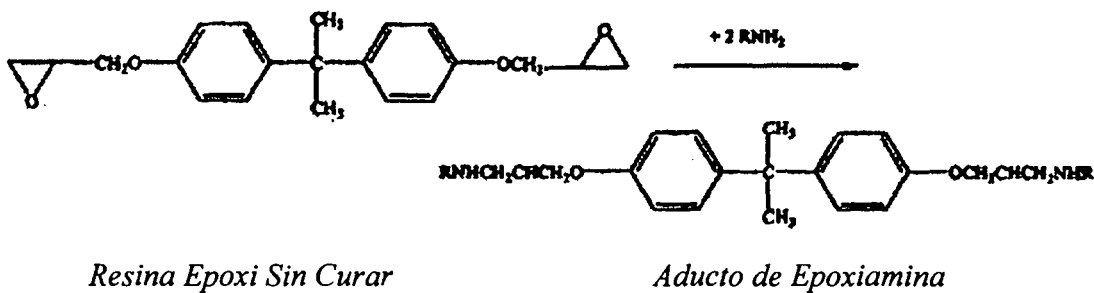
10 **Estado de la técnica**

Las resinas epoxi son sustancias orgánicas o mezclas de sustancias orgánicas que en general contienen dos o más grupos epoxi (fundamentalmente aislados, en general terminales) por molécula y que pueden ser reticuladas por reacción de dichos grupos epoxi para formar composiciones de moldeo termoendurecibles. La formación de resinas epoxi curadas se conoce desde hace bastante tiempo en el estado de la técnica. Un método muy común para la obtención de una resina epoxi sin curar adecuada consiste en la reacción ya muy bien conocida de bisfenol-A con dos moles de epiclorhidrina, cuya reacción tiene lugar en presencia de hidróxido sódico.



Las resinas epoxi del tipo bisfenol A/epiclorhidrina, generalmente referidas como "bis-A-resinas", representan lógicamente el producto más común, seguido por las resinas de bisfenol F/epiclorhidrina. Las resinas epoxi sin curar, comercialmente disponibles, tienen en general un peso molecular relativamente bajo y se convierten a materiales de alto peso molecular por reacción química a través de la reacción del así llamado "endurecedor". Por tanto, el endurecedor promueve la reticulación, por lo que originalmente se propuso referirse a las resinas epoxi, antes de la reticulación, como pre-condensados o productos intermedios más que como resinas. Sin embargo, esta nomenclatura nunca ha sido adoptada. La expresión "resina epoxi sin curar" se utiliza ahora ampliamente para la resina lineal, mientras que la expresión "resina epoxi curada" se reserva para el producto reticulado.

Para transformar los productos intermedios en las resinas curadas, se abren los anillos oxirano y, en muchos casos, se enlazan las valencias libres a otros grupos funcionales presentes en la resina epoxi con incorporación del endurecedor. La reticulación tiene lugar mediante poliadición o polimerización sin eliminación de sustancias sólidas, líquidas o gaseosas, de manera que se evita la formación de burbujas, incluso en ausencia de presión, y se presenta un grado muy pequeño de contracción. Por el estado de la técnica se conocen numerosas sustancias como endurecedores adecuados; sin embargo, tienen una importancia particular las aminas reactivas, especialmente las poliaminas. El esquema ilustra la reacción mediante un simple ejemplo de reacción entre epoxi y amina:



Normalmente se emplean di- o poliaminas tal como, por ejemplo, dietilentriamina, con lo que no solo se obtiene una molécula lineal, sino una mezcla de polímeros ramificados, conocidos como aductos de epoxiamina, algunos de ellos conocidos también como "waterpoxys". Por ejemplo, en US 20050154091 A1 (Lohe *et al.*) se describe un método de preparación de un agente a base de agua para el curado de resinas epoxi, en forma de dispersión, cuyo agente de curado a base de agua se obtiene combinando una dispersión amino-funcional que contiene hidrógeno amínico activo (A) con un agente de curado amino-funcional que contiene hidrógeno amínico activo (B) en forma de solución o emulsión, en donde dicha dispersión amino-funcional conteniendo hidrógeno amínico activo (A) comprende un producto de reacción de a) un compuesto poliamínico que tiene al menos tres hidrógenos amínicos activos y b) una dispersión acuosa de resina epoxi que tiene un peso equivalente de sólidos epoxi igual a o mayor de 150 g/eq., y en donde dicho agente de curado amino-funcional conteniendo hidrógeno amínico activo (B) tiene un peso equivalente de sólidos hidrógeno de 50-500 g/eq.; y es capaz de emulsionar una resina epoxi líquida para producir una emulsión estable.

Los waterpoxys representan productos intermedios de bajo peso molecular que se convierten en los productos finales ("Resinas Epoxi Curadas"), que son útiles como adhesivos, recubrimientos o productos para el revestimiento de suelos, mediante reacción con resinas epoxi sin curar, opcionalmente en presencia de endurecedores, en particular poliaminas de cadena corta.

5 Los endurecedores a base de mercaptanes representan productos comercialmente disponibles y sus ventajas se describen, por ejemplo, en la monografía "Mercaptans: An added dimension of epoxy coatings" de S. Hartman y R. Dallago publicada por la compañía Henkel Corp., que es un resumen de una lectura ofrecida en un simposio el 23 de febrero de 1987. En particular, este artículo indica que el producto "Capcure" ofrece muchas ventajas respecto a los endurecedores convencionales para resinas epoxi. Las resinas epoxi curadas obtenidas a partir de waterpoxys y capcures se describen, por ejemplo, en EP 0932648 B1, EP 1238028 B1, EP 1379597 B1, EP 1392784 B1, EP 1426347 A1, y EP 1426348 A1 (todas de Cognis).

15 Sin embargo, un serio inconveniente es que las resinas epoxi curadas representan sólidos y de este modo no son disponibles como dispersiones o emulsiones acuosas, puesto que muestran una fuerte tendencia a precipitar. Puesto que por otro lado sería altamente deseable aplicar dichas resinas epoxi curadas como una composición acuosa, el problema que subyace en la presente invención ha consistido en modificar el procedimiento existente de obtención de resinas epoxi curadas, de manera que los productos resultantes pueden ser ofrecidos en forma de emulsiones o dispersiones con una estabilidad en almacenamiento al menos comparable, aportando al mismo tiempo una mejor resistencia a los disolventes, un tiempo de gelificación significativamente más corto incluso a baja temperatura, ausencia de contracción y mayor flexibilidad.

Descripción de la invención

25 La presente invención reivindica un procedimiento para la obtención de composiciones acuosas que comprenden agentes de curado de resinas epoxi, que se caracteriza porque:

- (a1) se mezclan polimercaptanes, di- o poli(amido)aminas y agua para formar una Premezcla acuosa A y
- 30 (a2) dicha Premezcla acuosa A se hace reaccionar con una resina epoxi sin curar, opcionalmente en presencia de agua, con el fin de formar la resina epoxi curada final; o
- (b1) una mezcla acuosa de productos de condensación de las resinas epoxi sin curar y di- o poliaminas ("waterpoxys") se trata con polimercaptanes con el fin de formar una Premezcla acuosa B y
- 35 (b2) dicha Premezcla acuosa B se hace reaccionar con resinas epoxi sin curar, opcionalmente en presencia de agua, con el fin de formar la resina epoxi curada final.

40 Se ha comprobado de manera sorprendente que las emulsiones obtenidas de acuerdo con la presente invención no precipitan y, además, exhiben un número de propiedades ventajosas que las hacen superiores en comparación con los productos conocidos por el estado de la técnica y disponibles en el mercado. En particular, las ventajas se pueden apreciar en una mejor resistencia a los disolventes, un tiempo de gelificación significativamente más corto incluso a baja temperatura, ausencia de contracción, mayor flexibilidad, al tiempo que el desarrollo de dureza es de la misma calidad. De este modo, las emulsiones obtenidas por el procedimiento de la presente invención solucionan los problemas complejos que subyacen a la invención y que han sido indicados anteriormente.

Resinas epoxi sin curar

50 Como se ha explicado anteriormente, las resinas epoxi sin curar representan compuestos intermedios reactivos para la producción de las resinas epoxi curadas finales que preferentemente comprenden al menos dos grupos glicidiléter en la molécula. Más particularmente, las resinas epoxi sin curar adecuadas incluyen glicidilpoliéteres de fenoles dihidrídicos, así como resinas epoxi novolaca. Los fenoles dihidrídicos empleados para preparar las resinas epoxi se describen adicionalmente en US 4.246.148. En particular se prefiere el empleo de aquellos productos de reacción de epíclorhidrina con glicidilpoliéteres en donde el fenol dihidrídico es bisfenol. Ejemplos de resinas adecuadas incluyen aquellas descritas en US 3.249.412, US 3.301.804, US 3.634.348, US 4.315.044, y US 4.608.406.

60 El peso molecular máximo de las resinas epoxi está limitado por el hecho de que la cantidad de resina epoxi empleada en el segundo componente se elige normalmente con el fin de conseguir la equivalencia estequiométrica de grupos epoxi con los equivalentes de hidrógeno amínico del agente de curado. En consecuencia, a medida que aumenta el peso molecular de la resina epoxi, incrementando con ello el peso equivalente de epóxido, se requiere más cantidad de la resina epoxi para satisfacer el requisito estequiométrico. Sin embargo, el uso de grandes cantidades, particularmente de resinas epoxi de mayor peso molecular, no es preferible debido a que son insolubles en agua y llegan a ser cada vez más difíciles de microemulsionar o dispersar a medida que se aumenta la cantidad de las mismas. A la vista de lo anterior, es preferible caracterizar la resina epoxi también en términos de su peso equivalente de epóxido. Así, el peso equivalente de epóxido (EEW) de los glicidilpoliéteres de fenoles dihidrídicos no es mayor de 2.000 aproximadamente, con preferencia de 180 a 700 aproximadamente. Como se ha descrito anteriormente, la cantidad de resina epoxi que está presente en la composición de revestimiento es con preferencia suficiente para conseguir una equivalencia sustancialmente estequiométrica con los hidrógenos amínicos reactivos en el aducto epoxi-

ES 2 325 089 T3

amina finalizado en los extremos. En general, es preferible emplear la resina epoxi en una cantidad suficiente para conseguir una relación de peso equivalente de epóxido a peso equivalente de hidrógeno amínico del orden de 0,5:1,0 a 1,5:1,0 aproximadamente, y con preferencia del orden de 0,8:1,0 a 1,2:1 aproximadamente. Las resinas epoxi que son de utilidad en esta invención pueden ser líquidas o sólidas, en tanto en cuanto que la resina se encuentre en forma de una dispersión acuosa estable o pueda emulsionarse fácilmente.

Waterpoxys

Los waterpoxys representan productos de condensación de las resinas epoxi sin curar y di- o poliaminas. Para evitar ambigüedades se indica que la expresión “di- o poliaminas” también incluye estructuras de amidoamina. Sin embargo, los waterpoxys preferidos representan productos de condensación de resinas epoxi sin curar y dietilentriamina (DETA), tales como, por ejemplo, Waterpoxy® 751 o Waterpoxy® 1401 (Cognis Corp.).

Polimercaptanes

Los polimercaptanes representan una mezcla compleja sin una estructura definida. Los mismos se pueden obtener en el comercio con la marca registrada Capcure®, en particular Capcure® 3-800 y Capcure® LOF (Cognis).

Premezcla A

En una primera modalidad de la presente invención, la Premezcla A se obtiene mezclando polimercaptanes y di- o poliaminas en una relación en peso de 1:99 a 10:90 o bien de 70:30 a 90:10, en presencia de agua, para obtener una composición acuosa. A continuación, la mezcla así obtenida y las resinas epoxi sin reaccionar se mezclan, opcionalmente en presencia de otra parte de agua, en una relación en peso de preferentemente 20:80 a 80:20, para obtener la resina epoxi curada final.

Premezcla B

En una segunda modalidad de la presente invención, la Premezcla B se obtiene mezclando una composición acuosa de waterpoxys y polimercaptanes en una relación en peso preferentemente de 1:99 a 10:90 o bien de 70:30 a 90:10. A continuación, la mezcla acuosa así obtenida y las resinas epoxi no acuosas sin reaccionar se mezclan en una relación en peso preferentemente de 20:80 a 80:20, para obtener la resina epoxi curada final.

Procedimiento de curado

En una modalidad preferida de la presente invención, el curado de la Premezcla A o B con las resinas epoxi sin curar se efectúa, opcionalmente, en presencia de un catalizador de poliamina, que puede ser el mismo que el utilizado para la transformación de las resinas epoxi sin curar a los waterpoxys. Aceleradores útiles para los agentes de curado amínicos incluyen aminas terciarias, por ejemplo, N,N'-bis(3-(dimetilamino)propil)urea, la cual se utiliza en los ejemplos siguientes. El uso de esta amina terciaria ha sido descrito por Miskel *et al.*, en US 5.444.127. Otras aminas terciarias comercialmente disponibles que se pueden emplear como catalizadores del curado incluyen 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol, dimetilaminometilfenol, bencildimetilamina, piridina, trietilamina, trietilendiamina y similares. La cantidad empleada puede ser de 0,1 a 10, preferentemente de 1 a 3% en peso, calculada respecto a la cantidad total de componentes activos en la mezcla de curado.

Aplicación industrial

La emulsión acuosa obtenida de acuerdo con el procedimiento de la invención exhibe un mejor comportamiento que las conocidas por el estado de la técnica. En particular, las ventajas pueden ser observadas en una mejor resistencia a los disolventes, un tiempo de gelificación significativamente más corto incluso a baja temperatura, una menor contracción, una mayor flexibilidad, al tiempo que el desarrollo de dureza es de la misma calidad. Por tanto, otro objeto de la presente invención está dirigido al uso de dichas emulsiones como un adhesivo, una composición de revestimiento para suelos o una composición de recubrimiento.

Ejemplos

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo C1

60 *Revestimientos epoxi acuosos de dos componentes*

De acuerdo con la presente invención, se prepararon dos componentes. Componente A: 100 g de resina epoxi (reacción de bisfenol A y epiclohidrina) que tiene un equivalente epoxi medio de 190 (Chem Res E-20, Cognis Spa). Componente B: 114 g de un agente de curado a base de amina en solución acuosa (Waterpoxy® 751 de Cognis Spa) mezclado con 6 g de polimercaptan (Capcure® 3-800 de Cognis Iberia, SL) a temperatura ambiente durante 1 minuto. La mezcla de 100 g de componente A y 100 g de componente B fue curada a diferentes temperaturas para proporcionar el revestimiento epoxi final (producto A1).

ES 2 325 089 T3

Con fines comparativos, se mezclaron 100 g de una resina epoxi (reacción de bisfenol A y epíclorhidrina) que tiene un equivalente epoxi medio de 190 (Chem Res E-20, Cognis Spa) con 120 g de un agente de curado a base de amina en solución acuosa (Waterpoxy® 751, Cognis Spa) a temperatura ambiente durante 1 minuto. A continuación, la mezcla fue curada a diferentes temperaturas para proporcionar el revestimiento epoxi final (producto B1).

Los dos productos así obtenidos fueron comparados con respecto a sus propiedades de aplicación. Los resultados se ofrecen en la tabla 1.

TABLA 1

Propiedades de los revestimientos epoxi acuosos		
	Producto A1	Producto B1
<i>Composición [partes]</i>		
Chem Res E- 20	100	100
Waterpoxy® 751	114	120
Capcure® 3-800	6	-
<i>Tiempo gelificación [min]</i>		
- 100 g, 20° C	43	55
- 100 g, 5° C	58	140
<i>Dureza (Shore D)</i>		
- 100 g, 20° C, 1 d	60	60
- 100 g, 20° C, 1 s	68	65
- 100 g, 5° C, 1 d	15	15
- 100 g, 5° C, 1 s	45	27
<i>Resistencia a los disolventes [incremento de peso en %]</i>		
- Agua, 1 s	0,3	0,9
- Etanol (96%)	0,2	2,4
- Xileno	nada	0,8

Además, se observó que una película de 300 µm de Producto Comparativo B mostró una fuerte contracción en el plazo de 2 días, mientras que la misma película de Producto de la Invención A exhibió solo una ligera contracción después de una semana. La comparación demuestra que el producto de acuerdo con la invención muestra una mejor resistencia a los disolventes, un tiempo de gelificación significativamente más corto incluso a baja temperatura, ausencia de contracción, mayor flexibilidad, mientras que el desarrollo de dureza es de la misma calidad. Por tanto, el producto satisface plena y perfectamente el perfil requerido para productos mejorados usados en el revestimiento o recubrimiento de suelos.

Ejemplo 2 y ejemplo comparativo C2

Adhesivo epoxi no acuoso de dos componentes

De acuerdo con la presente invención se prepararon dos componentes. Componente A: 100 g de una resina epoxi (reacción de bisfenol A y epíclorhidrina) que tiene un equivalente epoxi medio de 190 (Chem Res E-20, Cognis Spa). Componente B: se mezclaron 80 g de polimercaptan (Capcure 3-800, Cognis Iberia SL) con 20 g de un agente de curado a base de amina en solución acuosa (Waterpoxy® 751, Cognis Spa) y 5 g de amina terciaria (Versamine® EH-30, Cognis Iberia SL) a temperatura ambiente durante 1 minuto (Producto A2).

Con fines comparativos, se preparó un segundo producto. Componente A: 100 g de una resina epoxi (reacción de bisfenol A y epíclorhidrina) que tiene un equivalente epoxi medio de 190 (Chem Res E-20, Cognis Spa). Componente B: se mezclaron 100 g de polimercaptan (Capcure 3-800, Cognis Iberia SL) con 5 g de amina terciaria (Versamine® EH-30, Cognis Iberia SL) a temperatura ambiente durante 1 minuto (Producto B2).

ES 2 325 089 T3

Los dos productos así obtenidos fueron comparados con respecto a sus propiedades de aplicación. Los resultados se ofrecen en la tabla 2.

TABLA 2

Propiedades de los revestimientos epoxi acuosos		
	Producto A1	Producto B1
<i>Composición [partes]</i>		
Chem Res E- 20	100	100
Waterpoxy® 751	20	
Capcure® 3-800	80	100
Versamine® EH-30	5	5
<i>Tiempo gelificación [min]</i>		
- 100 g, 20° C	4	4
<i>Dureza (Shore D)</i>		
- 100 g, 20° C, 1 d	48	79
- 100 g, 20° C, 1 s	50	79
<i>Resistencia a los disolventes [incremento de peso en %]</i>		
- Etanol (96%)	6,6	11,6
- Xileno	0,6	0,6

Además, se observó que una película de 300 μm de Producto de la Invención A2 mantuvo la flexibilidad durante un periodo de al menos 15 días, mientras que el Producto Comparativo B no mostró flexibilidad alguna después de 1 día de almacenamiento.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de composiciones acuosas que comprenden agentes de curado de resinas epoxi. **caracterizado** porque:

(a1) se mezclan polimercaptanes, di- o poli(amido)aminas y agua para formar una Premezcla acuosa A y

10 (a2) dicha Premezcla acuosa A se hace reaccionar con una resina epoxi sin curar, opcionalmente en presencia de agua, con el fin de formar la resina epoxi curada final; o

(b1) una mezcla acuosa de productos de condensación de las resinas epoxi sin curar y di- o poliaminas (“waterpoxys”) se trata con polimercaptanes con el fin de formar una Premezcla acuosa B y

15 (b2) dicha Premezcla acuosa B se hace reaccionar con resinas epoxi sin curar, opcionalmente en presencia de agua, con el fin de formar la resina epoxi curada final.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplean resinas epoxi sin curar que comprenden al menos dos grupos glicidiléter en la molécula.

30 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, **caracterizado** porque se emplean resinas epoxi sin curar obtenidas a partir de la condensación de fenoles dihidricos con epíclorhidrina.

25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se emplean resinas epoxi sin curar obtenidas a partir de la reacción de bisfenol A con epíclorhidrina.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se emplean waterpoxys que representan productos de condensación de resinas epoxi sin curar y DETA.

30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque para la formación de la resina epoxi curada se mezclan la premezcla A y la resina epoxi sin reaccionar en una relación en peso de 20:80 a 80:20.

35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque para la formación de la resina curada se mezclan la premezcla B y la resina epoxi sin reaccionar en una relación en peso de 20:80 a 80:20.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el curado se efectúa en presencia de un catalizador de poliamina.

40 9. Uso de una emulsión acuosa obtenida según el procedimiento de la reivindicación 1 como una composición adhesiva, para el revestimiento de suelos o para recubrimientos en general.

45

50

55

60

65