

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 728**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C07C 235/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2014** **PCT/FR2014/052669**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015** **WO15063389**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2014** **E 14825371 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.09.2021** **EP 3063195**

54 Título: **Aditivos a base de diamidas grasas para composiciones reticulables sensibles a los nucleófilos**

30 Prioridad:

31.10.2013 FR 1360675

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.03.2022

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

BERNARD, MICHAEL Y.;
FAUQUET, GERMAIN;
LEPINAY, LAURENT y
LEROY, VINCENT

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 899 728 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

Aditivos a base de diamidas grasas para composiciones reticulables sensibles a los nucleófilos

5 La presente invención se refiere a una composición específica a base de diamida de ácido graso, conveniente como aditivo de reología en composiciones reticulables, en particular, “monocomponentes” o 1k y, más particularmente, en composiciones que comprenden un componente sensible a los nucleófilos, tales como las composiciones de poliuretano reticulables.

10 Ya existen aditivos de reología que son diamidas de ácidos grasos, usados para composiciones de masillas y de adhesivos, en particular, diamidas a base de ácido 12-hidroxiesteárico. Estas diamidas, que se presentan en forma de polvo micronizado que tiene un tamaño medio de partículas que va de 5 a 20 μm , son organogelificantes, es decir, pequeñas moléculas orgánicas que pueden gelificar cualquier tipo de disolvente orgánico, incluso a concentraciones en masa relativamente bajas. En su medio están, con frecuencia, organizadas en forma de fibras, lo cual explica su efecto organogelificante y modificador de la reología. El paso del estado de polvo al estado de fibras en un medio orgánico se denomina activación. Esta activación se obtiene mediante alto cizallamiento a una temperatura adaptada al uso.

20 Estas diamidas permiten tener buenos rendimientos en las masillas de tipo “MS-Polymer[®]”, polímeros híbridos a base de terminaciones de silanos alcoxilados o tecnología de poliuretano-silanos con terminaciones de silanos bloqueados, pero están mal adaptadas en la tecnología de las composiciones de poliuretanos, en particular, monocomponentes representados de manera resumida como “1K-PU” en las que pueden generar problemas de estabilidad de estas masillas, con reticulación prematura y tiempo útil (“pot life”) limitado de uso, haciendo que la composición sea inutilizable.

25 Como vías alternativas existentes, hay aditivos tales como las sílices tratadas o las poliureas.

30 En efecto, las sílices presentan problemas de higiene y de salud durante su manipulación, a causa de los polvos muy finos emitidos a la atmósfera, con problemas de rendimientos, de reproducibilidad, de sedimentación, en comparación con los aditivos orgánicos, tales como las amidas o poliureas. Existe una alternativa conocida entre los aditivos “orgánicos” que son las poliureas, con frecuencia desarrolladas a medida por los propios formuladores de poliuretanos. Por el contrario, las poliureas fabricadas a partir de isocianatos y de amina tienen el inconveniente de ser difíciles de controlar como aditivos en cuanto a la estructura, los rendimientos y la reproducibilidad de dichos rendimientos y de fabricación, reproducibilidad asociada a problemas de solubilidad y de compatibilidad con el medio de fabricación o de aplicación, teniendo en cuenta la estructura muy cohesiva de un enlace urea. Un aditivo de reología de este tipo a base de urea se describe, por ejemplo, en el documento US-6.548.593.

40 El documento JP6315876A describe el uso de diamidas de ácidos grasos como agentes tixotrópicos en composiciones de poliuretanos. La presente invención se refiere a un aditivo “activable” a baja temperatura en una formulación sensible a los nucleófilos, en particular, poliuretano, tal como 1K-PU, pero también 2K-PU, más particularmente 1K-PU, aditivo que ofrece una solución reológica con buen rendimiento y permite conservar la estabilidad de las formulaciones sensibles a los nucleófilos, en particular, de poliuretanos, más particularmente, de masillas 1K-PU u otras composiciones sensibles a los nucleófilos. Por tanto, el problema técnico principal que debe resolverse es la investigación de medios que permitan la conservación de la estabilidad de dichas formulaciones sensibles durante el almacenamiento. A continuación, con respecto a los rendimientos reológicos asociados esencialmente al procedimiento de activación, estos dependerán de la elección de la temperatura y del plastificante usado en función del medio de aplicación final.

50 La presente invención se refiere, más precisamente, a composiciones de aditivos de amidas que permiten su uso como organogelificantes y, en particular, como aditivos de reología en composiciones de formulaciones sensibles a los nucleófilos, sin los inconvenientes mencionados del estado de la técnica, evitando la degradación de la estabilidad de dichas composiciones o una gelificación (que significa, en este caso, una reticulación irreversible) prematura.

55 El primer objeto de la invención se refiere a una composición a base de diamida de ácido graso, composición que comprende y, en particular, consiste en:

- a) del 92 al 100 % en peso de una o varias diamidas de ácido graso, tratándose dicha(s) diamida(s) in situ mediante un agente neutralizante, de manera que se reduce la tasa residual de amina en dichas una o varias diamidas de ácido graso, a un índice de amina residual expresado en mg de KOH/g que permanece inferior a 0,5, preferiblemente inferior a 0,15, más preferiblemente inferior a 0,1 e incluso más preferiblemente inferior a 0,05,
- b) opcionalmente, hasta el 8 %, preferiblemente del 1 al 8 % en peso de al menos un oligómero amorfo o semicristalino con una Tg superior a 60 °C, preferiblemente superior a 70 °C,

con la condición de que, si dicho oligómero b) está presente, la suma de los % en peso de a) + b) es igual al 100 % en peso de dicha composición a base de diamida y por que a) y b) son miscibles en mezcla, en particular, en estado fundido, y que dicho oligómero b) está libre de cualquier grupo o estructura nucleófilo.

5 Según una variante, dicha composición comprende y, en particular, consiste en:

a) del 92 al 99 % en peso de una o varias de dichas diamidas de ácido graso,

b) del 1 al 8 % en peso de dicho oligómero.

10 El índice de amina, tal como se describió anteriormente, se mide mediante valoración potenciométrica usando como reactivo HCl 0,1 M, en un disolvente de tolueno/n-butanol con una relación en volumen de 1/2. El producto puede solubilizarse a 80 °C en dicha mezcla de disolventes.

15 “Estado fundido”, mencionado anteriormente, significa, según la invención, que tiene lugar a una temperatura a la que dicha diamida está en estado fundido, lo cual significa que b) debe fundirse a esta misma temperatura si está presente. El término “miscible” significa homogéneo y transparente en estado fundido sin separación de fases.

20 La T_g se determina mediante medición por DSC y corresponde a la temperatura del punto de inflexión en el 2° pase, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Más particularmente, con respecto a dicha composición a base de diamida, el peso molecular promedio en número Mn de dicho oligómero b) es inferior a 10000 y, preferiblemente inferior a 5000. Dicho peso Mn se mide mediante GPC en THF en equivalentes de poliestireno usado como patrón.

25 Según una opción particularmente preferida, dicha diamida grasa es el producto de reacción de una diamina con un monoácido graso hidroxilado. Más particularmente, dicho ácido graso hidroxilado se elige de al menos un ácido graso hidroxilado del grupo: ácido 12-hidroxiesteárico (12-HSA), 9 y/o 10-hidroxiesteárico o 14-hidroxi-eicosanoico y, preferiblemente el 12-hidroxiesteárico. Según una primera variante, dicha diamida a) es simétrica y el producto de reacción de un mol de diamina alifática de C₂ a C₆ y de dos moles de un monoácido graso hidroxilado de: 12-hidroxiesteárico (12-HSA), 9 y/o 10-hidroxiesteárico o 14-hidroxi-eicosanoico y, preferiblemente el 12-hidroxiesteárico.

35 Según una primera variante más particular, dicha diamida a) es simétrica y corresponde al producto de reacción de un mol de diamina lineal alifática de C₂ a C₆ con dos moles de ácido 12-hidroxiesteárico (12-HSA).

Como diaminas convenientes de C₂ a C₆, pueden mencionarse más precisamente las siguientes: etilen-diamina, propilen-diamina, butilen-diamina, pentano-diamina y hexameten-diamina.

40 Según otra variante, dicha diamida a) comprende al menos una diamida asimétrica producto de reacción de un mol de diamina lineal alifática de C₂ a C₆ con un mol de ácido monocarboxílico de C₅ a C₁₂ y un mol de un monoácido graso hidroxilado de: 12-hidroxiesteárico (12-HSA), 9 y/o 10-hidroxiesteárico o 14-hidroxi-eicosanoico y, preferiblemente el 12-hidroxiesteárico.

45 Más particularmente, según esta variante, dicha diamida a) comprende al menos una diamida asimétrica que corresponde al producto de reacción de un mol de diamina lineal alifática de C₂ a C₆ con un mol de ácido 12-hidroxiesteárico (12-HSA) y un mol de ácido monocarboxílico de C₅ a C₁₂.

50 Como ácidos monocarboxílicos convenientes de C₅ a C₁₂, pueden mencionarse, más precisamente, los siguientes: ácidos pentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, nonanoico, decanoico, undecanoico o dodecanoico (o láurico).

55 Más particularmente, según la invención, dicho agente neutralizante comprende al menos una función reactiva con dicha amina residual (o libre), de manera que la(s) diamida(s) neutralizada(s) tiene(n) al final un índice de amina tal como se definió anteriormente. Preferiblemente, dicho agente neutralizante tiene un punto de ebullición de al menos 130 °C y, más particularmente, de al menos 150 °C, siendo esto por cuestiones de facilidad de adición y de eficacia de la neutralización de la amina residual en la diamida, en particular, en estado fundido. Más particularmente, dicho agente neutralizante puede seleccionarse de:

60 - los ácidos fuertes minerales u orgánicos, en particular, los ácidos que tienen un p_{ka} (siendo k_a la constante de acidez) inferior a 2 (< 2) y, preferiblemente inferior a 1 (< 1) y/o

- los halogenuros de ácidos monocarboxílicos, en particular, los cloruros de ácidos monocarboxílicos,

65 - los halogenuros de ácidos policarboxílicos de cadenas carbonadas que tienen un número de átomos de carbono inferior a 10.

Dichos ácidos minerales, u orgánicos fuertes, pueden ser ácidos de Brönsted o de Lewis. Los ácidos minerales fuertes pueden ser, en particular, halogenuros de sulfonilo, en particular, cloruros de sulfonilo, tales como el cloruro de tosilo (cloruro de 4-tolueno-sulfonilo).

5 Los ácidos fuertes orgánicos pueden ser ácidos orgánicos o anhídridos orgánicos halogenados en la cadena que porta el grupo ácido que puede ser, por ejemplo, carboxílico o sulfónico. En este caso, dicho halógeno puede elegirse de Cl o F. Como ejemplos de ácidos orgánicos fuertes convenientes, pueden mencionarse el ácido tricloroacético o trifluoroacético o trifluorometanosulfónico (también denominado ácido trifílico).

10 Como ejemplos convenientes de ácidos minerales fuertes sin limitación, pueden mencionarse: el ácido sulfúrico o el cloruro de tosilo.

Como ejemplos de halogenuros de ácidos monocarboxílicos (halogenuros de acilo), pueden mencionarse: el cloruro de benzoílo o el cloruro de hexanoílo.

15 Como ejemplos de halogenuros de ácidos policarboxílicos, pueden mencionarse el cloruro de glutaroílo, de adipoílo, de pimeloílo, de suberoílo, de sebacilo o de o-ftaloílo.

20 Según una preferencia particular, dicho agente neutralizante está presente en una cantidad al menos estequiométrica con respecto al índice de amina residual, es decir, el índice de amina de dicha o de dichas diamidas a) antes de la neutralización, permaneciendo el producto de neutralización in situ en dicha o dichas diamidas así tratadas.

25 Dicho oligómero b), si está presente, puede, en particular, estar funcionalizado, preferiblemente con una función ácido carboxílico o puede no estar funcionalizado. Dicho oligómero b) puede seleccionarse de: poliamida, poliéster, al menos un copolímero de anhídrido maleico o de ácido acrílico o de ácido metacrílico con al menos otro comonómero, en particular, copolímero de oligoetileno maleinizado, resina de monómeros de vinilo aromáticos maleinizados o copolímero de anhídrido maleico o de ácido acrílico o de ácido metacrílico con al menos un monómero de vinilo aromático, preferiblemente copolímero de estireno-anhídrido maleico, copolímero de estireno-ácido (met)acrílico, resina a base de monómeros cicloalifáticos maleinizados, ceras semicristalinas maleinizadas, resina de hidrocarburos (de petróleo) maleinizados, resina de colofonia maleinizados incluyendo ésteres de colofonia maleinizados. Entre los oligómeros preferidos, pueden mencionarse las poliamidas y los copolímeros de anhídrido maleico o de ácido acrílico o de ácido metacrílico con al menos otro comonómero, tal como el estireno o resinas maleinizadas, tal como se mencionaron anteriormente.

35 Dicho oligómero b), si está presente, está libre de cualquier grupo o estructura nucleófilo, teniendo en cuenta el problema técnico a resolver definido anteriormente. Como ejemplo de grupos excluidos de la estructura de dicho oligómero, pueden citarse, por ejemplo, la amina o el hidroxilo. De hecho, dicho oligómero b) no debe poder reaccionar con un componente en la composición reticulable de aplicación final.

40 Más particularmente, dicho oligómero b), si está presente, es una poliamida que puede estar presente en mezcla con dicha diamida a) por el hecho de que se ha preparado in situ en estado fundido, después de la preparación de dicha diamida a) o antes de la preparación de dicha diamida a), en el mismo reactor con dicho tratamiento por un agente neutralizante aplicado a dicha mezcla de [a) + b)] en estado fundido.

45 Según una variante particular, la presencia de dicho oligómero b) no es esencial en dicha composición de diamida grasa.

50 Las dos opciones de aditivo, con presencia o ausencia de dicho oligómero b), presentan rendimientos excelentes de estabilidad en dichas formulaciones sensibles a los nucleófilos, al tiempo que confieren a dichas formulaciones rendimientos reológicos satisfactorios mediante una activación adaptada a la formulación. En efecto, dicha activación puede depender de la composición de la formulación usada, en particular, de la naturaleza del plastificante y de la temperatura de activación, que puede estar adaptada a dicha formulación.

55 Según otra variante, dicho oligómero b) está presente en dicha composición de diamida grasa.

El segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición a base de diamida, tal como se define según la invención, procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas, y según las dos opciones A) o B) siguientes: Procedimiento según la opción A):

60 i) someter a tratamiento de neutralización en estado fundido dicha diamida a) por dicho agente neutralizante, de manera que el índice de amina expresado en mg de KOH/g es inferior a 0,5, preferiblemente inferior a 0,15, más preferiblemente inferior a 0,1 e incluso, más preferiblemente inferior a 0,05 y

65 ii) opcionalmente, si dicho oligómero b) está presente, realizar una mezcla homogénea en estado fundido de dicha diamida a) así tratada (neutralizada) de la etapa i) con dicho oligómero b) en estado fundido

- iii) enfriar la mezcla de la etapa i) o la mezcla de la etapa ii), si está presente b), y micronizar mediante trituración mecánica o mediante chorro de aire, preferiblemente, para obtener un tamaño medio en volumen inferior a 15 μm , más preferiblemente inferior a 10 μm .

5 Dicho tamaño puede determinarse mediante difracción por láser.

Procedimiento según la opción B, únicamente si está presente b):

- i) realizar una mezcla homogénea en estado fundido de dicha diamida a) con dicho oligómero b) en estado fundido
- 10 ii) someter a tratamiento de neutralización en estado fundido dicha mezcla de la etapa i) por dicho agente neutralizante, de manera que el índice de amina expresado en mg de KOH/g de diamida a) es inferior a 0,5, preferiblemente inferior a 0,15, más preferiblemente inferior a 0,1 e incluso más preferiblemente inferior a 0,05,
- 15 iii) enfriar la mezcla así tratada de la etapa ii) y micronizar mediante trituración mecánica o mediante chorro de aire, preferiblemente para obtener un tamaño medio en volumen inferior a 15 μm , más preferiblemente inferior a 10 μm .

20 Según una variante de este procedimiento según la opción B, dicho oligómero b) es una poliamida y dicho procedimiento comprende una etapa de preparación de dicha poliamida b) en estado fundido, antes o después de la preparación de dicha diamida a), in situ en el mismo reactor y que conduce a la mezcla homogénea de a) y de b), según dicha etapa i), antes de dicho tratamiento de neutralización en estado fundido según la etapa ii).

25 Un tercer objeto de la invención se refiere a una composición reticulable que comprende al menos una composición a base de diamida, tal como se definió anteriormente según la invención, u obtenida mediante un procedimiento tal como se definió anteriormente según la invención, y al menos uno de los componentes reactivos de la cual (de la composición reticulable) es sensible a la presencia de una funcionalidad nucleófila, tal como una amina.

30 Según una primera posibilidad, dicha composición se refiere a una composición bicomponente o monocomponente, que comprende al menos un componente de: poliisocianato, oligómero o polímero modificado con silano (portador de terminaciones de silano bloqueadas), en particular, poliéter modificado con silano o poliuretano modificado con silano, poliepóxido, silicona, polisulfuro, polianhídrido o acrilato multifuncional con una funcionalidad media superior a 2, preferiblemente poliisocianato, poliepóxido, polianhídrido, polisulfuro, acrilato multifuncional, más preferiblemente poliisocianato. Se describen oligómeros o polímeros modificados con silano, por ejemplo, en "Formulating Adhesives & Sealants" de Bodo Müller y Walter Rath en European Coatings Tech Files de 2010.

40 En el caso del acrilato multifuncional (MFA), la sensibilidad está asociada al hecho de que la amina residual puede reaccionar mediante adición de Michael sobre dichas funciones acrilato, formando enlaces aminoacrilato mediante adición de la amina sobre la insaturación de acrilato y reticulando así, de manera prematura, la composición que va a usarse.

45 En otros casos, dicha amina puede reaccionar con el aglutinante principal, por ejemplo, el poliisocianato, poliepóxido o polianhídrido o catalizar la reacción de reticulación y, por tanto, acelerar de manera prematura dicha reticulación, con el caso de polisulfuros, como ejemplo de catálisis. Por tanto, dicha sensibilidad de dicho componente puede manifestarse o bien por un efecto de reactividad o bien por un efecto de catálisis de dicha función nucleófila, tal como una amina.

50 Según una posibilidad, dicha composición, tal como se describió anteriormente, se refiere a una composición para revestimientos o una composición de revestimientos, en particular, para o de pinturas, tintas, adhesivos o una composición de agentes de estanqueidad, de masillas, de colas o una composición de moldeo, en particular, para materiales compuestos.

55 Otro objeto de la invención se refiere al uso de una composición a base de diamida, tal como se define según la invención, u obtenida mediante un procedimiento de la invención, tal como se describió anteriormente, como aditivo de reología, en composiciones reticulables que comprenden al menos un componente reactivo sensible a una función nucleófila, en particular, en composiciones reticulables de las que al menos uno de los componentes reactivos es sensible (es decir, reactivo o sensible mediante catálisis) a la presencia de una funcionalidad nucleófila, tal como una amina, composiciones tal como se describieron anteriormente.

60 Finalmente, la invención cubre un producto acabado reticulado que resulta del uso, tal como se definió anteriormente. Más particularmente, dicho producto es una película de revestimiento, en particular, una película de pintura, de tinta o de adhesivo. Según otra posibilidad, dicho producto puede ser una junta de agente de estanqueidad, de masilla o de cola. Finalmente, según otra opción, dicho producto puede referirse a (o ser) piezas moldeadas, en particular (piezas moldeadas) de material compuesto.

Los siguientes ejemplos se facilitan a modo de ilustración de la invención y de sus rendimientos, y no limitan en absoluto el alcance de la invención.

5 Parte experimental

I - Materias primas usadas

Tabla 1: Materias primas usadas

10

Producto	Función	Referencia comercial	Proveedor
Ácido 12-hidroxiesteárico	Reactivo	12-HSA	Jayant Agro
Ácido hexanoico	Reactivo	Ácido hexanoico al 99 %	Aldrich
Etilen-diamina	Reactivo	Etilen-diamina $\geq 99,5$ % (CG)	Aldrich
Copolímero de estireno-anhídrido maleico	Reactivo	SMA-1000 [®]	Cray Valley HSC
Ácido sulfúrico	Reactivo	Ácido sulfúrico, reactivo de ACS, 95,0-98,0 %	Aldrich
diisocianato de difenilmetano y 4,4'-diisocianato de difenilmetano en Mesamoll [®]	Prepolímero	Desmoseal [®] M280	Bayer
Éster fenílico alquilsulfónico	Plastificante	Mesamoll [®]	Lanxess
Resina de homopolímero de poli(cloruro de vinilo)	Cargas	Solvin [®] 373 MC	Solvay
Dióxido de titanio	Pigmento	Ti-pure [®]	Dupont
CaCO ₃ MgCO ₃	Cargas	Omya [®] BLH	Omya
Xileno	Disolvente	Xileno	Brabant
diisocianato de difenilmetano y 4,4'-diisocianato de difenilmetano en Mesamoll [®]	Agente captador de agua	Desmodur [®] VH20	Bayer
Diacetato de dibutil-estaño (DBTA)	catalizador	TIB KAT [®] 233	TIB
Isocianato de tosilo (monoisocianato), cloruro de tosilo	Agente captador de agua	Ti Additive [®]	Bayer
Gamma-glicidioxipropiltrimetoxisilano	promotor de adhesión	Silquest [®] A-187	Momentive

II - Métodos y pruebas usados

Prueba de capacidad de extrusión

15

Las masillas acondicionadas en cartuchos se extruyen con la ayuda de una pistola neumática (tipo aplicador neumático para paquetes flexibles de 3M[®]) conectada a un compresor de aire dotado de un manómetro que permite controlar el caudal de aire comprimido que va de 250 ± 10 KPa (es decir, 2,5 bares $\pm 0,1$ bar) durante la extrusión. Se usa una boquilla de extrusión con un orificio con un diámetro de $5 \pm 0,3$ mm.

20

Se mide la masa de muestra extruida durante un intervalo de tiempo dado, lo cual permite recuperar la capacidad de extrusión de la muestra expresada en g/min.

Evaluación de la viscosidad

25

Se monta un viscosímetro de tipo Brookfield[®] DV II + Pro sobre un motor de accionamiento Helipath[®] y se fija una aguja en "T" (elemento móvil: husillo de Helipath[®] ajustado al n.º 595) al viscosímetro con la ayuda de una conexión prevista para ello. El motor controla el ascenso y descenso lentamente, permitiendo así el viscosímetro que la aguja en "T" recorra un trayecto helicoidal de 30 segundos a través de la muestra, evitando, de ese modo, la formación de un canal. De este modo, puede medirse la viscosidad de sistemas que no fluyen o que tienen una estructura de gel, tales como masillas.

30

La viscosidad se expresa en mPa.s y se mide cada 30 segundos (a mitad de recorrido del dispositivo Helipath[®]) durante 1'45 y para tres velocidades de elemento móvil: 1, 5 y 10 rpm.

35

Prueba de estabilidad

Las mediciones de capacidad de extrusión y de viscosidad se realizan al inicio y después de un mes de almacenamiento a 23 °C. En función de estas dos mediciones, se establece la estabilidad de la reología de la masilla.

5 Prueba de resistencia a la reticulación prematura en cartucho

Los cartuchos se controlan al inicio, después de 3 días de almacenamiento y después de un mes. La prueba consiste en abrir el cartucho y en constatar si el producto contenido en el interior puede extruirse. El producto ya no puede extruirse si no es fluido después de dicho almacenamiento.

10 III - Ejemplos comparativos y según la invención

Ejemplo 1: comparativo

15 En un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un termómetro, un dispositivo de Dean Stark, un condensador y un agitador, se introducen bajo una corriente de nitrógeno, 25,8 gramos de etilen-diamina (es decir, 0,43 moles, 0,86 equivalentes de amina), 135,52 gramos de ácido hidroxí-12-esteárico (es decir, 0,43 moles, 0,43 equivalentes de ácido), 49,94 gramos de ácido hexanoico (es decir, 0,43 moles, 0,43 equivalentes de ácido). Se calienta la mezcla a 200 °C, siempre bajo corriente de nitrógeno. El agua eliminada se acumula en el dispositivo de Dean Stark a partir de 20 150 °C. Se controla la reacción mediante el índice de ácido y de amina. Cuando los valores de ácido y de amina son respectivamente de 5 y 3,5 mg de KOH/g, se enfría la mezcla de reacción a 150 °C, después se descarga en un molde de silicona. Una vez enfriado a la temperatura ambiente, se microniza mecánicamente el producto mediante trituración en un triturador de chorro de aire y se tamiza para obtener una granulometría fina y controlada con un tamaño medio obtenido de 7 µm.

25 Ejemplo 2: según la invención, sin oligómero b)

En un matraz de fondo redondo de 1 litro equipado con un termómetro, un dispositivo de Dean Stark, un condensador y un agitador, se introducen bajo una corriente de nitrógeno, 25,8 gramos de etilen-diamina (es decir, 0,43 moles, 0,86 equivalentes de amina), 135,52 gramos de ácido hidroxí-12-esteárico (es decir, 0,43 moles, 0,43 equivalentes de ácido), 49,94 gramos de ácido hexanoico (es decir, 0,43 moles, 0,43 equivalentes de ácido). Se calienta la mezcla a 200 °C, siempre bajo corriente de nitrógeno. El agua eliminada se acumula en el dispositivo de Dean Stark a partir de 150 °C. Se controla la reacción mediante el índice de ácido y de amina. Cuando los valores de ácido y de amina son respectivamente de 5 y 3,5 mg de KOH/g, se enfría la mezcla de reacción a 150 °C y se añaden 0,65 g de ácido sulfúrico. El índice de amina controlado 30 minutos después es inferior a 0,01 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se descarga entonces en un molde de silicona. Una vez enfriado a la temperatura ambiente, se microniza el producto en un triturador de chorro de aire como en el ejemplo 1 con el mismo tamaño medio.

40 Ejemplo 3: según la invención, con oligómero b)

En un matraz de fondo redondo de 1 litro equipado con un termómetro, un dispositivo de Dean Stark, un condensador y un agitador, se introducen bajo una corriente de nitrógeno, 25,8 gramos de etilen-diamina (es decir, 0,43 moles, 0,86 equivalentes de amina), 135,52 gramos de ácido hidroxí-12-esteárico (es decir, 0,43 moles, 0,43 equivalentes de ácido), 49,94 gramos de ácido hexanoico (es decir, 0,43 moles, 0,43 equivalentes de ácido). Se calienta la mezcla a 200 °C, siempre bajo corriente de nitrógeno. El agua eliminada se acumula en el dispositivo de Dean Stark a partir de 150 °C. Se controla la reacción mediante el índice de ácido y de amina. Cuando los valores de ácido y de amina son respectivamente de 5 y 3,5 mg de KOH/g, se enfría la mezcla de reacción a 150 °C y se añaden 0,65 g de ácido sulfúrico. El índice de amina controlado 30 minutos después es inferior a 0,01 mg de KOH/g. Después se enfría la mezcla de reacción a 150 °C y se añaden 16 gramos de SMA[®] 1000, que tiene una Tg (DSC, 2° pase a 10 °C/min) de 155 °C. 30 minutos más tarde, se descarga la mezcla de la diamida y del oligómero de SMA[®] en un molde de silicona. Una vez enfriado a la temperatura ambiente, se microniza el producto como en el ejemplo 1 con el mismo tamaño medio (7 µ).

55 IV – Evaluación de los rendimientos reológicos en una formulación de masilla de “1K-PU”

1 – Preparación de las formulaciones de masillas de 1K-PU

La preparación de las formulaciones se realiza con la ayuda de una mezcladora denominada planetaria de laboratorio (tipo Molteni[®] EMD 1) dotada de un disco de dispersión y de un raspador que permite mezclar productos de viscosidades muy altas, pero también dispersar polvos en sistemas no fluidos. Está equipada con una bomba de vacío que permite evitar la entrada de humedad durante la dispersión. La temperatura en el interior del dispositivo Molteni[®] EMD 1 se mide mediante una sonda fijada al raspador y puede regularse gracias a un baño.

Esta mezcladora permite realizar lotes de 2 kg. Una vez terminado el procedimiento, se pone la masilla en cartuchos.

Tabla 2: Formulaciones de masilla de “1K-PU”

Componentes	Función	% en peso			
		F1	F2	F3	F4
Desmoseal [®] M 280	Prepolímero	31,93	31,93	31,93	31,93
Mesamoll [®]	Plastificante	19,51	19,51	19,51	19,51
Solvin [®] 373 MC	Carga	19,51	19,51	19,51	19,51
Ejemplo 1	Aditivo de reología	2,60	0	0	0
Ejemplo 2	Aditivo de reología	0	2,60	0	2,60
Ejemplo 3	Aditivo de reología	0	0	2,60	0
Omya [®] BLP	Carga	14,91	14,91	14,91	14,91
TiO ₂	Pigmento	3,9	3,9	3,9	3,9
Desmodur [®] VH 20	Agente captador de agua	0,5	0,5	0,5	0,5
Xileno (A)	Disolvente	3,9	3,9	3,9	3,9
Silquest [®] A 187	Promotor de adhesión	0,5792	0,5792	0,5792	0,5792
Aditivo TI	Agente captador de agua	0,3968	0,3968	0,3968	0,3968
Xileno (B)	Disolvente	2,224	2,224	2,224	2,224
TIB KAT [®] 233	Catalizador	0,04	0,04	0,04	0,04
TOTAL		100	100	100	100

5 Para ilustrar la invención y sus rendimientos, se prepararon 4 formulaciones: F1, F2, F3 y F4 (véanse las composiciones de estas formulaciones en la Tabla 2). En una primera etapa y en las proporciones indicadas, se añaden y se homogenizan el prepolímero y el plastificante. En una segunda etapa se pesan y se añaden las cargas, el pigmento y los productos aditivos que van a compararse micronizados (según los Ejemplos 1, 2 o 3). Se mantiene el conjunto a vacío durante las fases de mezclado. Para la activación de los aditivos comparados, se lleva la temperatura del medio:

- a aproximadamente 50 °C (es decir, 50 ± 2 °C) durante aproximadamente 30 minutos para F1, F2.
- a aproximadamente 65 °C (es decir, 65 ± 2 °C) durante aproximadamente 30 minutos para F3, F4.

15 Cuando se termina esto, se añaden el promotor de adhesión, el xileno (A) y los agentes captadores de agua y se homogenizan durante 5 min. Finalmente, se añade el catalizador y el xileno (B) a una temperatura próxima a 45 °C, antes de descargar y meter la masilla en cartucho.

20 2 - Resultados de la evaluación de la estabilidad, reología y otras propiedades de aplicación de las formulaciones (Tablas 3, 4 y 5):

Tabla 3: Resultados de la capacidad de extrusión y de la viscosidad a 1 día

Formulación	a 1 día Capacidad de extrusión (g/min)	viscosidad de Brookfield Helipath [®] (mPa.s a 23 °C)		
		1 RPM	5 RPM	10 RPM
F1	900	45000	40000	44000
F2	850	40000	56000	44000
F3	55	2,00 E+06	9,70 E+05	6,50 E+05
F4	80	2,50 E+06	1,30 E+06	9,5 E+05

Tabla 4: Resultados de resistencia a la reticulación prematura en almacenamiento

Formulación	resistencia a la reticulación en cartucho	
	Estabilidad a los 3 días	Estabilidad a 1 mes
F1	reticulado	reticulado
F2	Fluido - extruible	Fluido - extruible
F3	Fluido - extruible	Fluido - extruible
F4	Fluido - extruible	Fluido - extruible

Tabla 5: Resultados de la capacidad de extrusión y de la viscosidad a 1 mes

Formulación	a 1 mes	viscosidad de Brookfield Helipath® (mPa.s) a 23 °C		
	Capacidad de extrusión (g/min)	1 RPM	5 RPM	10 RPM
F1	no extruible (reticulado)	(reticulado)	(reticulado)	(reticulado)
F2	800	40000	46000	42000
F3	25	2,56 E+06	1,50 E+06	9,96 E+05
F4	40	3,00 E+06	1,50 E+06	1,00 E+06

5 A partir de estos resultados comparativos, puede observarse que la formulación F1 a base del producto aditivo según el Ejemplo 1 (comparativo) es inestable al cabo de 3 días de almacenamiento y da lugar a un producto reticulado de manera irreversible y no utilizable.

10 La formulación F2, a base del producto según el Ejemplo 2 (invención sin el oligómero b)), presenta una estabilidad muy buena al cabo de un mes de almacenamiento con una activación a baja temperatura (50 °C en la formulación F2) que se traduce en una viscosidad a bajo gradiente (1 rpm) después de un mes de almacenamiento de 40 Pa.s. Por el contrario, la realización de la activación a temperatura más alta con la formulación F4 (65 °C en la formulación F4) permite una activación con un rendimiento mucho mejor en el mismo medio (composición) que F2, traduciéndose este rendimiento en una viscosidad aproximadamente 75 veces más alta y a 3 E+06 mPa.s (3000 Pa.s).

15 La formulación F3 a base del producto aditivo según el Ejemplo 3 (según la invención con oligómero b)) también permite una estabilidad sin ningún problema al cabo de 1 mes de almacenamiento. Su viscosidad a bajo gradiente (1 rpm) al cabo de 1 mes de almacenamiento es bastante alta y de 2500 Pa.s, la cual es más alta que la de la formulación F2 y casi tan buena como F4.

20 Estos resultados demuestran claramente que las formulaciones que comprenden aditivos según la invención presentan una excelente estabilidad en almacenamiento después de 1 mes de almacenamiento, al tiempo que presentan rendimientos reológicos muy satisfactorios conferidos por dicho aditivo después de una activación conveniente.

REIVINDICACIONES

1. Composición a base de diamida de ácido graso, caracterizada por que comprende y, en particular, consiste en:

- 5 a) del 92 al 100 % en peso de una o varias diamidas de ácido graso, tratándose dicha(s) diamida(s) in situ mediante un agente neutralizante, de manera que se reduce la tasa residual de amina en dichas una o varias diamidas de ácido graso, a un índice de amina residual expresado en mg de KOH/g que permanece inferior a 0,5, preferiblemente inferior a 0,15, más preferiblemente inferior a 0,1, e incluso más preferiblemente inferior a 0,05,
- 10 b) opcionalmente, del 1 al 8 % en peso de al menos un oligómero amorfo o semicristalino con una Tg superior a 60 °C, preferiblemente superior a 70 °C,

con la condición de que, si dicho oligómero b) está presente, la suma de los % en peso de a) + b) es igual al 100 % en peso de dicha composición a base de diamida y porque a) y b) son miscibles en mezcla, en particular, en estado fundido, y que dicho oligómero b) está libre de cualquier grupo o estructura nucleófilo.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende y, en particular, consiste en:

- 20 a) del 92 al 99 % en peso de una o varias de dichas diamidas de ácido graso,
b) del 1 al 8 % en peso de dicho oligómero.

3. Composición según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el peso promedio en número Mn de dicho oligómero b) es inferior a 10000 y, preferiblemente inferior a 5000.

25 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicha diamida a) es simétrica y corresponde al producto de reacción de un mol de diamina lineal alifática de C₂ a C₆ con dos moles de ácido 12-hidroxi-esteárico (12-HSA).

30 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicha diamida a) comprende al menos una diamida asimétrica que corresponde al producto de reacción de un mol de diamina lineal alifática de C₂ a C₆ con un mol de ácido 12-hidroxi-esteárico (12-HSA) y un mol de ácido monocarboxílico de C₅ a C₁₂.

35 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicho agente neutralizante comprende al menos una función reactiva con dicha amina residual, de manera que la(s) diamida(s) neutralizada(s) tiene(n) al final un índice de amina según la reivindicación 1, y teniendo preferiblemente un punto de ebullición de al menos 130 °C y, más preferiblemente de al menos 150 °C.

7. Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que dicho agente neutralizante se selecciona de:

- 40 - los ácidos fuertes minerales u orgánicos, en particular, los ácidos que tienen un pKa < 2 y, preferiblemente < 1 y/o
- los halogenuros de ácidos monocarboxílicos, más preferiblemente los cloruros de ácidos monocarboxílicos
- los halogenuros de ácidos policarboxílicos de cadenas carbonadas que tienen un número de
45 átomos de carbono inferior a 10.

8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que dicho agente neutralizante está presente en una cantidad al menos estequiométrica con respecto al índice de amina residual, permaneciendo el producto de neutralización in situ en dicha o dichas diamidas así tratadas.

50 9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que dicho oligómero b) está funcionalizado, preferiblemente con una función ácido carboxílico o que no está funcionalizado.

55 10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que, si está presente, dicho oligómero b) se selecciona de: poliamida, poliéster, al menos un copolímero de anhídrido maleico o de ácido acrílico o metacrílico con al menos otro comonomero, en particular, copolímero de oligoetileno maleinizado, resina de monómeros de vinilo aromáticos maleinizados o copolímero de anhídrido maleico o de ácido acrílico o metacrílico con al menos un monómero de vinilo aromático, preferiblemente copolímero de estireno-anhídrido maleico, copolímero de estireno-ácido (met)acrílico, resina a base de monómeros cicloalifáticos maleinizados, ceras semicristalinas maleinizadas, resina de hidrocarburos (de petróleo) maleinizados, resina de colofonia maleinizados incluyendo ésteres de colofonia maleinizados.

60

65 11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que, si está presente, dicho oligómero b) es una poliamida presente en mezcla con dicha diamida a) por el hecho de que se ha preparado in situ en estado fundido después de la preparación de la diamida a) o antes de la preparación

de dicha diamida a), en el mismo reactor con dicho tratamiento por un agente neutralizante aplicado a dicha mezcla de [a) + b)] en estado fundido.

- 5 12. Procedimiento de preparación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas, y según la opción A):
 - 10 i) someter a tratamiento de neutralización en estado fundido dicha diamida a) por dicho agente neutralizante, de manera que el índice de amina expresado en mg de KOH/g es inferior a 0,5, preferiblemente inferior a 0,15, más preferiblemente inferior a 0,1, e incluso más preferiblemente inferior a 0,05 y
 - 15 ii) opcionalmente, si está presente b), realizar una mezcla homogénea en estado fundido de dicha diamida a) así tratada (neutralizada) de la etapa i) con dicho oligómero b) en estado fundido
 - iii) enfriar la mezcla de la etapa i) o la mezcla de la etapa ii), si está presente b), y micronizar mediante trituración mecánica o mediante chorro de aire, preferiblemente para obtener un tamaño medio en volumen inferior a 15 μm , más preferiblemente inferior a 10 μm .
- 20 13. Procedimiento de preparación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas según la opción B), únicamente si dicho oligómero b) está presente:
 - 25 i) realizar una mezcla homogénea en estado fundido de dicha diamida a) con dicho oligómero b) en estado fundido
 - ii) someter a tratamiento de neutralización en estado fundido dicha mezcla de la etapa i) por dicho agente neutralizante, de manera que el índice de amina expresado en mg de KOH/g de diamida a) es inferior a 0,5, preferiblemente inferior a 0,15, más preferiblemente inferior a 0,1, e incluso más preferiblemente inferior a 0,05
 - 30 iii) enfriar la mezcla así tratada de la etapa ii) y micronizar mediante trituración mecánica o mediante chorro de aire, preferiblemente para obtener un tamaño medio en volumen inferior a 15 μm , más preferiblemente inferior a 10 μm .
- 35 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que dicho oligómero b) es una poliamida y comprende una etapa de preparación de dicha poliamida b) en estado fundido, antes o después de la preparación de dicha diamida a), in situ en el mismo reactor y que conduce a la mezcla homogénea de a) y de b) según dicha etapa i), antes de dicho tratamiento de neutralización en estado fundido según la etapa ii).
- 40 15. Composición reticulable, caracterizada por que comprende al menos una composición a base de diamida según una de las reivindicaciones 1 a 11, u obtenida mediante un procedimiento según la reivindicación 13 a 14, y por que al menos uno de los componentes reactivos de dicha composición es sensible a la presencia de una funcionalidad nucleófila tal como una amina.
- 45 16. Composición según la reivindicación 15, caracterizada por que se trata de una composición bicomponente o monocomponente, que comprende al menos un componente de: poliisocianato, oligómero o polímero modificado con silano, en particular, poliéter modificado con silano o poliuretano modificado con silano, poliepóxido, silicona, polisulfuro, polianhídrido o acrilato multifuncional con una funcionalidad media superior a 2, preferiblemente poliisocianato, poliepóxido, polianhídrido, polisulfuro o acrilato multifuncional, más preferiblemente poliisocianato.
- 50 17. Composición según la reivindicación 15 o 16, caracterizada por que se trata de una composición para revestimientos o una composición de revestimientos, en particular, para o de pinturas, tintas, adhesivos o una composición de agentes de estanqueidad, de masillas, de colas o una composición de moldeo, en particular, para materiales compuestos.
- 55 18. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, u obtenida mediante un procedimiento según la reivindicación 12 a 14, como aditivo de reología, en composiciones reticulables que comprenden al menos un componente reactivo sensible a una función nucleófila, en particular, en composiciones reticulables según la reivindicación 15 o 16.
19. Producto acabado reticulado, caracterizado por que resulta del uso según la reivindicación 18.