

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	446.423	10 AI
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	26-3-76	

P.- 62.610
P-1100.13

PATENTE DE INVENCION

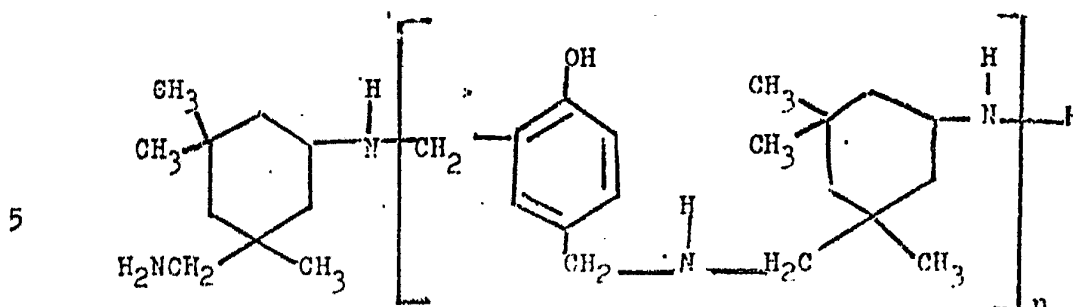
60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
562.969	28-3-75	EE.UU.
566.968	10-4-75	"
579.203	20-5-75	"
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G, C23F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO DE FORMAR UN REVESTIMIENTO RESISTENTE A LA CORROSION SOBRE UNA SUPERFICIE METALICA"		
71 SOLICITANTE (ES)		
AMERICAN VELODUR METAL, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
322 Route 3A, Scituate, Massachusetts 02066, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Rainer Schinabeck		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

La presente invención se relaciona con compuestos novedosos y útiles para el endurecimiento de resinas epoxi que tienen por lo menos, un grupo 1,2-epóxido.

5 Se presentan novedosos agentes de endurecimiento que son capaces de endurecer o fraguar las resinas epoxi a la temperatura ambiente o por debajo de la misma (tan reducida como aproximadamente 5°C) sin tener que suministrar una fuente de calor externa para efectuar el endurecimiento de la resina.

10 Esta invención también se refiere a composiciones y métodos de utilización de dichos compuestos y agentes de endurecimiento para formar un recubrimiento resinoso sobre un substrato que protegerá al mismo contra la acción perjudicial de una gran variedad de materiales incluyendo combustibles de turborreactores, querosene, petró-
15 leos de calefacción, ácidos, solventes, etc., Los métodos y composiciones indicados son particularmente útiles para el recubrimiento de tanques de combustible para turborreactores, tanques para petróleos de calefacción y otros envases de líquidos altamente inflamables, debido a la ausencia de solventes volátiles en las composiciones de recubri-
20 miento.

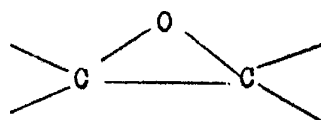
Los compuestos novedosos para el endurecimiento de resinas epoxi, que tienen por lo menos un agrupamiento
25 1,2-epóxido, son los compuestos de la siguiente fórmula:



en la cual n tiene un valor de por lo menos 2.

10 Los compuestos tienen un valor en el cual n es por lo menos 2, y preferiblemente de 2 a 5. Los mejores resultados se logran generalmente cuando n es 2.

15 Los compuestos novedosos de este invento, son de utilidad para el endurecimiento de resinas epoxi o poliepóxidos, que comprenden aquellos materiales orgánicos que poseen por lo menos un grupo vic-epoxi, es decir.



20 Los compuestos pueden ser cicloalifático alifático, aromático o heterocíclico, saturados o insaturados, y pueden contener substituyentes tales como átomos de halógeno, grupos hidroxilo, radicales éter, y similares. Pueden ser monoméricos o poliméricos.

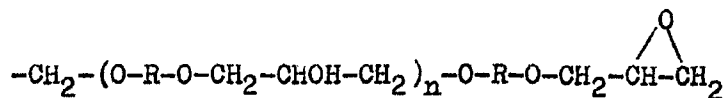
25 Generalmente, tales resinas epóxido comprenden un derivado de poliéter de un compuesto orgánico polihídrico, conteniendo tales derivados grupos 1,2-epoxi y eligiéndose dicho compuesto del grupo que consiste de alcoholes polihídricos y fenoles que contienen por lo menos dos
30 grupos fenólicos hidroxilo.

Estas resinas epóxido, o poliéteres de glicidilo como se denominan frecuentemente, se pueden preparar haciendo reaccionar cantidades predeterminadas de por lo menos un compuesto polihídrico y una epihalohidrina en un medio alcalino.

Si bien se prefiere utilizar epiclorohidrina como la epihalohidrina en la preparación de los materiales iniciales de epóxido, se pueden emplear ventajosamente otras epihalohidrininas tales como epibromohidrina.

En la preparación de las resinas epóxido, se emplea álcali acuoso para combinar con el halógeno de la epihalohidrina. La cantidad de álcali utilizada deberá ser substancialmente equivalente a la cantidad de halógeno presente y, preferiblemente, deberá emplearse en una cantidad ligeramente en exceso del mismo. Las mezclas acuosas de hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de potasio e hidróxido de litio, se pueden muy abien utilizar; aunque por motivos económicos, se prefiere obviamente emplear el hidróxido de sodio.

El producto de la reacción arriba descrita en lugar de ser un compuesto unitariamente simple, es generalmente una mezcla compleja de poliéteres de glicidilo, pero el producto principal puede representarse por la fórmula:



en la cual n es un entero de una serie 0, 1, 2, 3... y teniendo preferiblemente un valor máximo de 10, y R represen-

ta un radical de hidrocarburo divalente de un compuesto polihídrico, y preferentemente un fenol dihidrico. Mientras que para cualquier molécula unitaria n es un íntegro, el hecho de que el poliéter obtenido es una mezcla de compuestos, hace que el valor determinado para n , por ejemplo, desde las medidas de peso molecular, sea un promedio que no es necesariamente un número entero.

Los poliéteres preferidos para utilizar con los agentes endurecedores de la presente invención, se preparan del bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano y contienen una cadena de glicerilo alterno y radicales 2,2-bis(fenileno)propano, separados por átomos intervivientes de oxígeno etéreo, y tienen una equivalencia de 1,2-epoxi entre 1 y 2, y un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 170 hasta alrededor de 250. Un material particularmente adecuado para utilizar en la presente invención, es un poliéter glicidilo normalmente líquido de bisfenol-A que tiene un peso de epóxido equivalente de aproximadamente 175 a 200 y una equivalencia de 1,2-epoxi de aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 1,95.

El término "equivalencia de epóxido" tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a la cantidad de grupos epoxi contenidos en la molécula promedio del material deseado. La equivalencia de epóxido se obtiene dividiendo el peso molecular promedio del poliepóxido por el llamado "peso epóxido equivalente". El peso epóxido equivalente se determina calentando una muestra de un grano del poliepóxido con un exceso de cloruro de piridinio disuelto en piridina a punto de ebullición durante veinte minutos. El exceso de cloruro de piridinilo se titula de

nuevo con hidróxido de sodio 0,1-N al punto terminal de fenol-ftaleína. El valor epóxido se calcula considerando 1 HCl como un equivalente de un epóxido. Este método se utiliza para obtener todos los valores epóxido indicados en la presente.

Los compuestos novedosos de la presente invención, se utilizan en cantidad suficiente para endurecer la resina epoxi a un polímero insoluble e infusible. Generalmente, la cantidad de agente endurecedor utilizado debería ser por lo menos un exceso estequiométrico de 5%, y tal como se emplea en la presente, la cantidad estequiométrica se refiere a aquella cantidad necesaria para suministrar un hidrógeno amino para cada grupo epoxi a ser reaccionado. Se obtienen resultados particularmente superiores cuando el agente endurecedor se utiliza en un exceso estequiométrico de 5 a 50%.

El aditivo preferido de endurecimiento en el cual n tiene un valor de 2, se prepara agitando 6 moles de fenol, 3 moles de formaldehído (en forma de una solución de formalina al 36%) y un 0,5 por ciento por peso de trietilamina, durante aproximadamente 2 horas. Nueve moles de 3,5,5-trimetil-3-aminometil ciclohexilamino se agregan entonces a la solución y la solución resultante se calienta durante aproximadamente 1 hora a 100°C. El agua producida durante la reacción se separa por destilación.

El agente endurecedor producido es de color amarillo pálido y tiene una alta capacidad de reacción con las resinas epoxi. De tal modo, los compuestos normalmente utilizados para acelerar la acción endurecedora no se

requieren en la práctica del presente invento debido a la elevada reactividad de los agentes endurecedores de este invento con la resina epoxi.

Una composición preferida del presente invento tiene una consistencia fluida y es capaz de ser aplicada como un recubrimiento uniforme que se endurece para formar un recubrimiento liso, fuerte y adherente, que posee buenas propiedades de resistencia mecánicas y químicas. La composición comprende:

A) Una resina epoxi líquida que tiene grupos epoxi terminales y un equivalente epoxi desde aproximadamente 185 a 210 y una viscosidad inferior a aproximadamente 900 cps a 25°C;

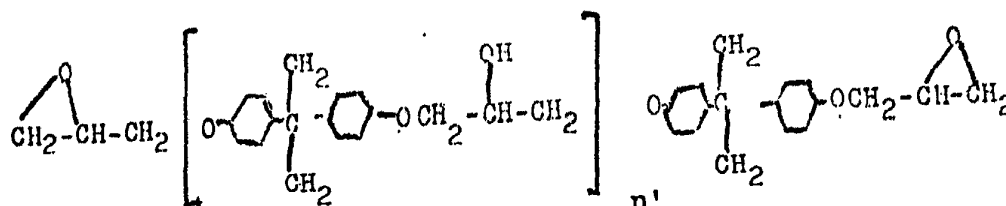
B) Un material de relleno en una cantidad entre aproximadamente 20 y 50 por ciento por peso de dicha resina epoxi;

C) Una cantidad efectiva de un agente de dispersión para el citado material de relleno; y

D) El aditivo novedoso endurecedor de la presente invención en la cual n tiene un valor de por lo menos 2, y preferiblemente entre 2 y 5.

El procedimiento de la presente invención para recubrir un sustrato, comprende aplicar a la superficie la composición arriba identificada y permitir luego que se cure sin la aplicación de calor alguno.

Las resinas de epoxi líquidas utilizadas en esta incorporación práctica del presente invento, son los productos de reacción de epíclorohidrina y difenilol propano y tienen la siguiente fórmula:



5

10

15

Estas resinas tienen una viscosidad inferior a aproximadamente 900 cps a 25°C. y preferiblemente entre aproximadamente 700 a 800 cps a 25°C. El valor preferido de n' , en la fórmula estructural arriba citada, es aproximadamente 0,2, mediante lo cual dicha resina tiene un peso molecular aproximado de 380, aunque el valor de n' puede variar entre aproximadamente 0 y 10. Se comprenderá que cuando se produce la resina epoxi arriba descrita, la misma es una mezcla de compuestos que causan que el valor determinado para n' sea un promedio que no es necesariamente cero o un número entero tal como 1.

20

Una resina particularmente preferida que presenta las propiedades arriba citadas, es el Epon 828 manufacturado por la Cía. Química Shell. Otras resinas epoxi líquidas comerciales que son equivalentes al "Epon 828" para los fines del presente invento, son el "DER-331", vendidas por CIBA, LTD.

25

El término "equivalente epoxi" se refiere al peso molecular promedio de la resina epoxi dividida por la cantidad de radicales epoxi por molécula, o en cualquier caso, el número de gramos de resina epoxi equivalentes a un grupo epoxi o un gramo equivalente de epóxido.

30

La cantidad del endurecedor novedoso útil en la práctica de esta forma de ejecución del invento, es una

cantidad suficiente para causar que la resina epoxi se endurezca. Generalmente, la cantidad de endurecedor utilizada es entre 35 y 40 por ciento, y preferiblemente 35 por ciento por peso, -basado sobre el peso total de la resina epoxi líquida arriba descrita.

Generalmente, conviene añadir el agente endurecedor a la composición justamente antes del uso, particularmente porque el agente curador torna la composición fácilmente curable a la temperatura ambiente o casi a la misma, así como a temperaturas frías.

Las composiciones del presente invento preferiblemente contienen desde aproximadamente 20 hasta 50 por ciento, y preferiblemente 33 por ciento por peso de la resina epoxi deseada, y por lo menos un relleno que es inerte con respecto a los ingredientes remanentes de la composición y que tienen un tamaño de partícula de hasta 50 micrones. Generalmente, el tamaño de las partículas de relleno varían entre aproximadamente 25 y 50 micrones.

Entre los ejemplos de rellenos inertes adecuados se incluye la arena, la conchilla, las rocas, el polvo de aluminio, el polvo de cobre, polvo de cuarzo, dióxido de titanio, amianto, sílice, carbonato de calcio, grafito, óxido de hierro negro, bióxido de sílicona, tierra diatomácea, aluminosilicatos, carburo de sílicona, carburo de boro, vermiculita, talco, mica y materiales similares.

Los mejores resultados, en términos de inhibición de corrosión, se obtienen con virutas o copos de acero inoxidable, polvo de acero, óxido de magnetita titanioferrosa, o mezclas de los mismos.

Las composiciones de la presente invención, también contienen, con preferencia, agentes para promover la distribución adecuada y uniforme de partículas de relleno en la resina. Se logra obtener los mejores resultados cuando se usa una cantidad efectiva de sílice ahumada. Generalmente, se emplea entre aproximadamente 5 y 20 por ciento, y preferiblemente 10 por ciento por peso de la resina epoxi líquida.

El sílice ahumado no solamente previene contra la sedimentación del material de relleno en la composición, sino que también aumenta las propiedades generales anticorrosivas de la composición de recubrimiento.

En cuanto a ingredientes óptimos para la práctica del presente invento, se desea incluir ácido silícico en una cantidad que varía desde aproximadamente 1 a 7 por ciento por peso, y preferiblemente 3 por ciento por peso de la resina epoxi. El ácido silícico promueve la adhesión de la composición de recubrimiento sobre superficies húmedas, grasas o aceitosas. Otro ingrediente opcional es el aceite de silicona, que se utiliza en una cantidad que varía entre aproximadamente de 52,1 kg a 104,2 kg por cada 100 kgs, y 104 grs. del total de composición básica. El aceite de silicona facilita la distribución de la pigmentación cuando se utiliza pigmentos en combinación con la composición del presente invento. El aceite de silicona también disminuye la tensión superficial de la composición y facilita la dispersión de la composición sobre un sustrato particular.

Las composiciones del presente invento, pueden también contener cantidades suficientes de hidróxido de

aluminio como ser un retardador de llama para la composición. Se comprenderá que se pueden utilizar otros compuestos equivalentes como substitutos para el hidróxido de aluminio, aunque este compuesto es el aditivo preferido retardador de llama para el invento. Generalmente, el hidróxido de aluminio se halla presente en una cantidad de hasta 5 por ciento por peso de la composición.

En general, los componentes separados de la composición, se pueden mezclar en cualquier orden deseado y, si se prefiere, se pueden preparar inicialmente combinaciones de dos o más componentes con los componentes remanentes añadiéndose subsiguientemente. Sin embargo, como se ha notado más arriba, generalmente se desea agregar el agente curador justamente antes del uso, ya que el agente curador torna la composición más fácilmente curable a la temperatura ambiente o casi a la misma, sin que se requiera ninguna fuente exterior de calor a los fines del endurecimiento.

Cuando las composiciones arriba descritas, se aplican a un substrato dado, se encuentra que los recubrimientos presentan una resistencia química altamente satisfactoria a los combustibles de los turborreactores, la nafta, los aceites de calefacción, los solventes, etc., así como una alta fuerza de compresión, un grado bajo de reducción, buena resistencia al calor, un coeficiente térmico de expansión satisfactorio y propiedades adhesivas.

Las composiciones del presente invento se pueden emplear para el recubrimiento y/o la reparación de cualquier tipo de superficie. Estas superficies incluyen, por ejemplo, madera, cemento, metal, vidrio, y similares.

Las composiciones son particularmente adaptables para su utilización en el tratamiento de superficies de metal, tales como, por ejemplo, el cobre, aluminio, bronce, acero, y superficies de hierro. Las superficies pueden hallarse en cualquier tipo de estructura, tal como por ejemplo, caños, pilones, vasijas de reacción, miembros estructurales de plataformas de perforación en pozos de petróleo, recipientes para combustibles de turborreactores, aceites de calefacción y solventes, camisas para perforaciones de pozos, tubos para intercambio de calor, moldes, y similares.

Quando las composiciones de recubrimiento de esta invención, se aplican a un substrato particular para impartir resistencia química, las composiciones de recubrimiento se aplican en una cantidad suficiente para proveer la resistencia química deseada. Más específicamente, los recubrimientos se aplican en cantidad suficiente para proveer una película o recubrimiento de por lo menos 0,3 milímetros de espesor.

Los recubrimientos de las composiciones se pueden aplicar a substratos mediante técnicas convencionales conocidas en el arte, incluyendo la dispersión, el "spray" o la inmersión, y permitiendo luego que la composición se endurezca o cure a la temperatura ambiente o inferior a la temperatura ambiental, para formar un recubrimiento duro, duradero, que tiene una resistencia química satisfactoria y que es de aspecto atrayente.

1

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

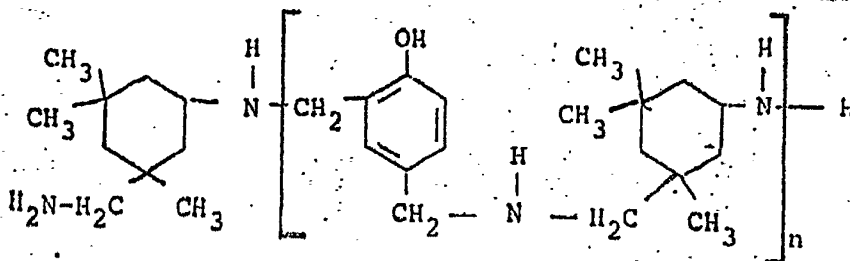
15

1ª.- Un método de formar un revestimiento resistente a la corrosión sobre una superficie metálica, que comprende las operaciones de a) aplicar a dicha superficie una composición endurecible que contiene: (1) un compuesto que tiene más de un agrupamiento 1,2-epoxi por molécula y que está constituido por una resina epoxi líquida con un

20

equivalente epoxi de aproximadamente 185 a 210; (2) una cantidad eficaz de un agente de endurecimiento de la fórmula:

25



30

en donde n tiene un valor de 2 a 5; y (3) un material de relleno en una cantidad comprendida entre aproximadamente

1 20 y aproximadamente 50% en peso de dicha resina epoxi y una cantidad eficaz de un agente dispersante para dicho material de relleno; y b) permitir que endurezca dicha mezcla.

5 2^a.- Un método según la reivindicación 1^a, en el que dicho material de relleno se selecciona del grupo que consiste en escamas de acero inoxidable, polvo de acero, magnetita titanífera, óxidos o mezclas de los mismos.

10 3^a.- Un método según la reivindicación 2^a, en el que dicho material de relleno tiene un tamaño de partícula de hasta 50 micras.

15 4^a.- Un método según la reivindicación 1^a, en el que dicho agente dispersante es sílice ahumada y se encuentra presente en una cantidad entre 5 y 20% en peso de dicha resina epoxi.

5^a.- Un método según la reivindicación 1^a, en el que dicho material de relleno es polvo de acero y n es igual a 2.

20 6^a.- Un método de formar un revestimiento resistente a la corrosión sobre una superficie metálica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25



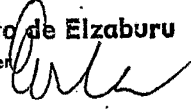
30

1
Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 JUN 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder




5

10

15

20

25



30

fb.