



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	464708	AT
	21	FECHA DE PRESENTACION		
	22			

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
BU-825	2 de Diciembre de 1976	HUNGRIA
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
67 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA RESINA EPOXILICA MODIFICADA QUE PRODUZCA PELICULAS DE INCREMENTADA ELASTICIDAD DESPUES DEL ENLACE TRANSVERSAL.		
68 SOLICITANTE (S)		
BUDALAKK Festék-és Műgyantagyár		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
11, Dunasur u., 1044 BUDAPEST (Hungria)		
69 INVENTOR (ES)		
József HUISZ; Emilia SERES; Dr. Tivadar PALÁGYI		
70 TITULAR (ES)		
BUDALAKK Festék-és Műgyantagyár		
71 REPRESENTANTE		
VICTOR GIL VEGA		

POOR
QUALITY

Memoria Descriptiva

Esta invención se relaciona con resinas epoxílicas modificadas capaces de formar revestimientos laminares de superior elasticidad y con composiciones de revestimiento preparadas con tales resinas epoxílicas modificadas. La invención se relaciona también con un procedimiento de preparación de las citadas resinas epoxílicas modificadas mediante reacción de resinas epoxílicas con un poliisocianato.

Como es sabido, las resinas epoxílicas son polímeros de cadenas que tienen grupos terminales epoxílicos reactivos y grupos hidroxilos fijados a la cadena de carbono. Al incrementarse el peso molecular, se incrementa también el número de grupos hidroxilos presentes.

Las resinas epoxílicas son escasamente aplicadas como tales a efectos de revestimiento, pudiéndose aplicar solamente las resinas denominadas fenólicas, es decir, resinas epoxílicas de elevados pesos moleculares (aproximadamente 30.000), como agentes formadores, por sí mismos, de películas.

Las resinas epoxílicas aplicadas en la preparación de agentes de revestimiento con o sin disolventes, o de resinas de moldeo, son las que tienen pesos moleculares de 300 a 4.000. Estas

resinas epoxilicas inferiores se convierten en revestimientos o bloques dotados de las propiedades requeridas por medio de una reaccion de poliadiccion efectuada con agentes de enlace transversales; así, las propiedades de los revestimientos o bloques dependen en parte del peso molecular de la resina epoxilica y en parte de la naturaleza del agente de enlace transversal aplicado.

En la produccion de resinas epoxilicas transversalmente enlazadas, se aplican muy frecuentemente poliaminas y poliamidas. Estos reactivos reaccionan con los grupos epoxilicos de la resina. Los poliisocianatos, que reaccionan con los grupos hidroxilos, dejando inafectados los grupos epoxilicos, se aplican menos frecuentemente como agentes de enlace transversal.

Las desventajas del uso de agentes de enlace transversal del tipo poliisocianato son el tiempo de conservacion relativamente corto y la sensibilidad al agua. Debido a esta ultima propiedad, tales agentes de enlace transversal requieren el uso de disolventes y pigmentos completamente libres de agua.

Cuando el enlace transversal se efectua con poliaminas o poliamidas, el sistema no es sensible a cantidades infimas de agua y el tiempo de conservacion es tambien aceptable. Sin embargo,

5 en tales casos, se obtiene una película muy dura que con frecuencia es demasiado rígida para ciertos fines; así, por ejemplo, los esmaltes intermedios producidos con tales resinas son muy difíciles de lustrar. Otra desventaja de estos revestimientos duros es la de que su elasticidad es insuficiente para muchas aplicaciones y que la siguiente capa recubridora solo se adhiere a tales revestimientos de modo adecuado cuando se aplica dentro de las 24
10 horas.

En principio, existen tres maneras de disminuir la dureza e incrementar la elasticidad de las resinas epoxílicas (Depke, F.M., Fette, Seifen, Anstrichmittel 65, 1045 /1963/), concretamente:
15

- a) mezclado de plastificadores con la resina (plastificación externa);
- b) incorporación de compuestos con efectos plastificadores en las moléculas de resinas epoxílicas (plastificación interna o química);
20 y
- c) uso de agentes de enlace transversal que tengan por resultado unos productos más elásticos.

25 La plastificación de resinas epoxílicas es un problema no resuelto, puesto que incluso los mejores métodos empeoran las propiedades me

cánicas y la resistencia química. Además, sólo muy pocos de los plastificadores conocidos son compatibles con las resinas epoxídicas (uno de ellos es el ftalato dibutílico) e incluso tales plastificadores empeoran las propiedades de las películas finales en gran medida. Así, la plastificación externa de las resinas epoxídicas no conduce a los resultados deseados (May, C.A., Tanska, Y.: Epoxi Resins Chemistry and Technology, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1973, p. 305).

Se han realizado varios intentos de plastificación de resinas epoxídicas con plastificadores químicos; así, por ejemplo, introduciendo polisulfuros, amidas grasas o poliésteres con grupos carboxilos libres en las moléculas de resinas epoxídicas. Sin embargo, estos intentos resultaron insatisfactorios, ya que tras la introducción de los citados compuestos una parte de los grupos epoxídicos entra también en reacción, disminuyendo así la posibilidad de un adicional enlace transversal.

De los agentes de enlace transversal que producen películas más plásticas y elásticas, las poliamidas de ácidos grasos dimerizados son las más extendidas (Riese, W.A.: Metall-Lack, Verlag W.A. Colomb, Stuttgart, 1965, p. 136). Sin embargo, para revestimientos de metal o imprimadores de re-

lleno, incluso los productos obtenidos con los citados agentes de enlace transversal son poco satisfactorios desde el punto de vista de su elasticidad y lustrabilidad. Así, por ejemplo, una resina epoxilica transversalmente enlazada con una poligminoamida no puede aplicarse ventajosamente como agente aglutinante a imprimadores de relleno o esmaltes intermedios a lustrar ulteriormente con papel abrasivo de grano fino, puesto que el resultante revestimiento es difícil de pulimentar debido a su excesiva dureza.

La aplicación de prepolímeros que contienen grupos isocianatos libres y están formados de compuestos hidroxilos (tales como poliésteres que contienen grupos hidroxilos o polioles de elevados pesos moleculares) y diisocianatos o poliisocianatos como agentes de enlace transversal para resinas epoxilicas, para obtener películas más elásticas, es también conocida (Doyle: The Development and Use of Polyurethane Products, McGraw Hill Book Company, Nueva York, 1971, pp. 294-297). Sin embargo, este método tiene la desventaja de que da lugar a un producto transversalmente enlazado - insoluble e infusible.

Otra desventaja de los agentes de enlace transversal de efecto plastificador es la de que deben aplicarse en grandes cantidades en rela-

ción con la resina epoxilica (Depke, F.M.: Fette, Sifen, Anstrichmittel, 65, 1044-1049 /1963/).

5 La invención se propone ofrecer una resina epoxilica que, al someterse a enlace transversal de manera ya conocida, proporcione unos re vestimientos más elásticos y más blandos que las resinas conocidas, y que al aplicarse más de una capa, permita la extensión del tiempo transcurrido entre la aplicación de capas consecutivas.

10 La invención se basa en el reconocimiento de que los citados requisitos son plenamente satisfechos por resinas epoxilicas en las que una parte de los grupos hidroxilos reacciona con un poliisocianato de una viscosidad predeterminada y con contenido de -NCO.

15 En consecuencia, la invención se relaciona con un procedimiento de preparación de una resina epoxilica modificada que produce peliculas de incrementada flexibilidad después de su enlace transversal, mediante reacción de una resina epoxilica con un poliisocianato. El procedimiento según la invención se caracteriza por emplearse como componente epoxilico una resina epoxilica de un peso molecular de 320 a 4.200 y un número hidroxilo de 0,06 a 0,45 y como componente poliisocianato un poliisocianato de una viscosidad de 6.000 a 95.000 cP y un contenido -NCO del 1,6 al 28% en pe

so y preferiblemente del 2,5 al 3,5% en peso, en una proporción del 3% en peso por lo menos y preferiblemente del 10 al 30% en peso, calculado para el peso de la resina epoxilica.

5 La invención se relaciona también con resinas epoxilicas modificadas, preparadas por el citado procedimiento, así como con composiciones de revestimiento que contiene tales resinas epoxilicas modificadas.

10 Las resinas epoxilicas modificadas según la invención pueden contener incluso más - del 100% en peso de poliisocianato, calculado para el peso del componente epoxilico, pero en tales casos las propiedades características de las resinas epoxilicas resultarán menos marcadas en
15 los productos finales.

 Cuando se mezclan las resinas epoxilicas modificadas según la invención con disolventes y/o pigmentos y/o rellenos, se obtienen -
20 composiciones de revestimiento que pueden ser transversalmente enlazadas de manera ya conocida. Como agentes de enlace transversal, pueden aplicarse - preferiblemente poliamidas de ácidos grasos, poliaminas, productos de adición aminos o resinas fenólicas eterificadas. Las composiciones de revestimiento, que contienen también un agente de enlace
25 transversal, pueden aplicarse de manera conocida

a la superficie a tratar, tal como mediante pinta-
do, a rodillo, pulverización, etc. Según sea la na-
turalza del agente de enlace transversal aplicado,
el revestimiento puede endurecerse a temperatura -
5 ambiente o mediante tratamiento térmico.

Las principales ventajas de las resi-
nas epoxílicas modificadas de acuerdo con la inven-
ción son las siguientes:

a) Debido a sus grupos epoxílicos -
10 inalterados, pueden enlazarse transversalmente con
los habituales agentes de enlace transversal.

b) Después del enlace transversal,
les resinas epoxílicas modificadas de acuerdo con
la invención producen revestimientos con flexibili-
15 dades no conseguidas hasta ahora. Estos revesti-
mientos pueden aplicarse muy ventajosamente como
agentes aglutinantes para imprimadores de ralleno
y esmaltes intermedios fácilmente lustrables y, co-
mo revestimientos internos, para tubos y recipien-
20 tes metálicos de composiciones aerosólicas.

c) Según sean el peso molecular, la
proporción y contenido en isocianato reactivo del
poliisocianato reaccionado con la resina epoxílica,
la dureza del revestimiento producido puede variar
25 dentro de amplios límites.

d) Los revestimientos epoxílicos pre-
parados por enlace transversal de las resinas epo-

xílicas modificadas de acuerdo con la invención po
seen una favorable elasticidad incluso sobre super
ficies metálicas en capas gruesas y los revestimien
tos puedan acompañar a la dilatación térmica de la
base metálica sin agrietarse.

5

e) Cuando se aplican las resinas epox
ílicas modificadas de acuerdo con la invención a
superficies en capas múltiples junto con agentes
de enlace transversal, las capas consecutivas se
adhieran bien entre sí, aun cuando la siguiente -
capa se aplique a la superficie más de 24 horas -
después del endurecimiento de la capa anterior, pu
diendo transcurrir incluso unas semanas entre la -
aplicación de cada capa, lo cual es particularmen-
te ventajoso en el pintado de objetos grandes.

10

15

La invención se explica con detalle
con el auxilio de los siguientes ejemplos no limi
tativos.

Ejemplo 1

20

Se funden 70 partes en peso de una
resina epoxílica (peso molecular: 900; número hi-
droxilo: 0,25) y la masa fundida se calienta a
90-100°C. Se mezcla esta masa fundida con 30 par-
tes en peso de un poliisocianato (contenido -NCO:
2,4% en peso; viscosidad: 80.000 cP) bajo agita-
ción continua. Se calienta la mezcla de reacción

25

a 140-160°C y se mantiene a esta temperatura bajo constante agitación. Cada 30 minutos se toma una muestra de la mezcla y se disuelve en una cantidad igual de una mezcla de 50 partes en peso de xileno y 50 partes en peso de butanol. Se mide el tiempo de flujo de la resultante solución con un frasco graduado del nº 4, de acuerdo con las prescripciones del Patrón Húngaro (en adelante: MSZ) nº 9650/3-73. Cuando el tiempo de flujo de la solución alcanza de 80 a 90 segundos (al cabo de unas 2 horas de reacción), se interrumpe la reacción por enfriamiento y se disuelve el producto en una mezcla de 50 partes en peso de xileno y 50 partes en peso de ix butanol.

Se enlazan transversalmente 100 partes en peso de la resultante resina epoxilica modificada con 40 a 50 partes en peso de una poliamida de ácido graso. La película obtenida es más blanda que la preparada a partir de una resina epoxilica convencional sin modificar. La dureza de la película producida con la resina epoxilica modificada es del 38%, en tanto que la de la película producida con una resina epoxilica sin modificar, bajo condiciones por lo demás idénticas, es del 74% (determinada por el método de Parson; véase MSZ 9640/4-71).

Se repite el procedimiento anteriormente descrito, con la diferencia de variarse la -

relación entre la resina epoxilica y el poliisocianato como se indica en la Tabla 1. La resina epoxilica y el poliisocianato aplicados tienen las mismas características anteriormente señaladas. Los valores de dureza de los resultantes revestimientos se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1

<u>Composición de la resina</u>	<u>Dureza (Método Person)</u>
Resina epoxilica sin modificar	74 %
90 partes en peso de resina epoxilica + 10 partes en peso de poliisocianato	56 %
80 partes en peso de resina epoxilica + 20 partes en peso de poliisocianato	44 %
70 partes en peso de resina epoxilica + 30 partes en peso de poliisocianato	38 %

Los datos de la Tabla 1 indican claramente que la dureza de la resina epoxilica transversalmente enlazada disminuye cuando se incrementa el contenido en poliisocianato.

Ejemplo 2

Se mezclan 90 partes en peso de una resina epoxilica (peso molecular: 380; número hidroxilo: 0,08) con 10 partes en peso de un poliisocianato (contenido en -NCO: 3,5% en peso; viscosidad: 80.000 cP). Se calienta la mezcla a 110-120°C, con agitación. Pasados 30 minutos, se enfría la mez

5 cla y se mezcla con 10 partes en peso de éter butil
 glicidilo como diluente activo. El tiempo de flujo
 de la mezcla es de 450 a 500 segundos (medido con
 un frasco graduado del nº 4, de acuerdo con las -
 prescripciones del MSZ 9650/3-73).

 Se dispersan 20 partes en peso de un
 pigmento y 20 partes en peso de un agente rellena-
 dor en 60 partes en peso de la anterior mezcla, -
10 conteniendo la resina epoxídica modificada y el di-
 luente activo. Antes de su uso, se añaden a la an-
 terior dispersión 30 partes en peso de un agente -
 de enlace transversal poliamino aromático. El resul-
 tante agente de revestimiento libre de disolvente
15 puede aplicarse muy ventajosamente al revestimiento
 de superficies de hormigón y metálicas, puesto que
 es más elástico que el agente de revestimiento, por
 lo demás con la misma composición, pero conteniendo
 resina epoxídica sin modificar. Las elasticidades
20 de los dos revestimientos son de 4,2 y 0,5 mm, res-
 pectivamente (determinadas con un aparato Erichsen,
 de acuerdo con las prescripciones del MSZ 9640/6-
 74).

Ejemplo 3

25 Se añaden 15 partes en peso de un po-
 liisocianato (contenido en -NCO: 3,5% en peso; vis-
 cosidad: 80.000 cP) a 15 partes en peso de una re-

sina epoxilica (peso molecular: 380; número hidro-
xilo: 0,08) y se agita la mezcla a 100-120°C duran-
te 30 minutos. Seguidamente se enfría la mezcla y
se disuelve en una mezcla de 10 partes en peso de
5 xileno y 10 partes en peso de acetato etil-glicóli-
co. Se dispersan en la mezcla 30 partes en peso de
un pigmento y 20 partes en peso de un agente relleno
nador. Antes de su uso, la resultante suspensión
de pintura se mezcla con 7,5 partes en peso de un
10 agente de enlace transversal poliamino aromático.

Este método produce un agente de re-
vestimiento de bajo contenido en disolvente, que -
pueda aplicarse a diferentes superficies, incluso
en una gruesa capa, mediante pintado. La siguiente
15 capa se adhiere bien a este revestimiento, aun -
cuando se aplique una semana después.

Ejemplo 4

Se disuelven 20 partes en peso de una
20 resina epoxilica (peso molecular: 3.800; número hi-
droxilo: 0,40) en una mezcla de 7 partes en peso de
ciclohexanona, 3 partes en peso de xileno y 11 par-
tes en peso de acetato butílico. Se añade a la solu-
ción, bajo agitación, 1 parte en peso de un poliiso-
25 cianato (contenido en -NCO: 3,5% en peso; viscosi-
dad: 8.000 cP) y se agita la mezcla durante otras
2 horas a 110-120°C. La resultante solución, que -

contiene la resina epoxilica modificada, se mezcla con 13 partes en peso de una resina fenolica eterificada en una soluci3n de butanol al 65% p/p, se diluye la mezcla con otra de 20 partes en peso de glicol etilico, 4 partes en peso de diglicol etilico, 6 partes en peso de alcohol diacet3nico, 6 partes en peso de acetato butilico y 7 partes en peso de cetona metil-etilica y finalmente se a~an-
5 den 2 partes en peso de una soluci3n butan3lica -
10 al 10% de 3cido fosf3rico (PO_4H_3).

Despu3s de aplicar la resultante soluci3n sobre la superficie interna de materiales de envase met3licos (tubos o recipientes de composiciones aeros3licas) y de tratarla t3rmicamente durante 15 minutos a 180°C 3 durante 4 minutos a 260°C, se obtiene un revestimiento flexible y resistente al material introducido. El revestimiento tolera excelentemente las operaciones de configuraci3n (formaci3n del cuello, embutido del fondo, doblamiento pronunciado de tubos, etc.) efectuadas
15 despu3s de la aplicaci3n del mismo. En contraste, los revestimientos de la misma composici3n, pero que contienen resina epoxilica sin modificar, se cuartean frecuentemente al efectuarse tales opera-
20 ciones.
25

Ejemplo 5

Se disuelven 44 partes en peso de una resina epoxilica (peso molecular: 1.400; número hidroxilo: 0,34) en una mezcla de 24 partes en peso de acetato etil-glicólico y 24 partes en peso de xileno. Se añaden a la solución, con agitación, 2,2 partes en peso de un poliisocianato (contenido en -NCO: 22% en peso; viscosidad: 10.000 cP) y se agita la mezcla a 110-120°C durante 45 a 60 minutos. Durante la reacción, el tiempo de flujo de la solución (medido con un frasco graduado del nº 4 de acuerdo con las prescripciones del MSZ - 9650/3-73) aumenta de 80 a 180 segundos.

La resultante solución de resina epoxilica modificada se mezcla con 6 partes en peso de un agente de enlace transversal poliamino antes de su uso. Esta laca de resina epoxilica forma revestimientos flexibles, sobre los cuales se adhiere bien la siguiente capa, aun cuando se aplique unos días después.

Los términos en que se ha redactado esta memoria deberán ser tomados siempre en sentido amplio, no limitativo.

REIVINDICACIONES

5 Se reivindica como de propia y nueva invención, a favor de BUDALAKK Fasték- és Műgyanta gyár, con domicilio en 11, Dunasur u., 1044 Budapest (Hungria), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

10 1.- Procedimiento de preparación de una resina epoxílica modificada que produzca pelí- culas de incrementada elasticidad después del en- lace transversal, mediante reacción de una resina epoxílica con un poliisocianato, caracterizado por que se usa como componente epoxílico una resina - epoxílica de un peso molecular de 320 a 4.200 y - de un número hidroxilo de 0,06 a 0,45 y como com-
15 ponente poliisocianato un poliisocianato de una - viscosidad de 6.000 a 95.000 cP y de un contenido en -NCO del 1,6 al 28% en peso, en una proporción del 3% en peso por lo menos, calculada para el pe- so de la resina epoxílica.

20 2.- Procedimiento de preparación de una resina epoxílica modificada que produzca pelí- culas de incrementada elasticidad después del en- lace transversal, según la reivindicación 1, carac- terizado porque se aplica un poliisocianato con un
25 contenido en -NCO del 2,5 al 3,5% en peso.

3.- Procedimiento de preparación de una resina epoxílica modificada que produzca pelí-

6

5 culas de incrementada elasticidad después del enlace transversal, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el poliisocianato se usa en una proporción del 10 al 30% en peso, calculada para el peso de la resina epoxilica.

4.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA RESINA EPOXILICA MODIFICADA QUE PRODUZCA PELICULAS DE INCREMENTADA ELASTICIDAD DESPUES DEL ENLACE TRANSVERSAL".

10 Tal y como se deja descrito en la memoria precedente, que consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 2 de Diciembre de 1977

15 P.A. de BUDALAKK Festék- és Műgyantagyár

Victor Gil Vega:

