



228 455

228 455

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE RESINAS DE ETOXILINA", a favor de CIBA, Société Anonyme, de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para el endurecimiento de resinas de etoxilina.

5. Los éteres poliglicid licos de polioxicompuestos son conocidos bajo el nombre de resinas de etoxilina o resinas de epóxido. Pueden prepararse de modo conocido por transposición de epoxidocompuestos, de preferencia epiclorhidrina, con hidroxilcompuestos polivalentes, de preferencia con fenoles polivalentes, como resorcina o hidroquinona. Requieren particular interés los productos obtenibles por transposi-

223 455

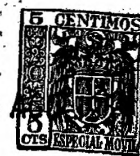


ción en medio alcalino de epíclorhidrina con 4,4'-dioxi-difenil-dimetilmetano.

- Como medios de endurecimiento para las etoxilinas ya han sido recomendados numerosos compuestos, así por
5. ejemplo sales y ácidos inorgánicos, catalizadores de Friedel-Crafts, anhídridos de ácido orgánicos, aminas alifáticas y aromáticas y sus sales, etc. Corresponde particular importancia a las poliaminas alifáticas, porque el empleo de las mismas conduce, ya a temperatura ambiente, a productos endurecidos que se distinguen por adherencia, dureza y resistencia a los productos químicos. El empleo de poliaminas alifáticas, por lo tanto, es particularmente ventajoso para la producción de recubrimientos, barnices o películas de laca sobre bases de toda naturaleza, así como para la preparación
10. de composiciones de excelente adherencia de materiales de naturaleza idéntica o distinta, particularmente al conglutinar metales. Como medios de endurecimiento para resinas de etoxilina se ha utilizado, de preferencia tales poliaminas alifáticas, como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,2-diamino-2-metilpropano, 2,4-diamino-2-metilpentano, N,N'-dietil-1,2-etilendiamina, N,N-dimetil-1,2-etilendiamina, N,N-dimetil-1,3-propilendiamina, o sea poliaminas alifáticas que contienen, ya sea solamente grupos amino primarios o secundarios, ya sea, además de un grupo
15. amino primario, aun un grupo amino terciario.
- 20.
- 25.

Objeto de la presente invención es un procedimiento para el endurecimiento de resinas de etoxilina, particularmente de tales resinas a base de fenoles polivalentes, con poliaminas alifáticas, el cual se caracteriza porque se utiliza como medio de endurecimiento una alcoilenpoliamina que

30.



5. contiene a lo menos dos grupos amino terciarios, pero que por lo demás está exenta de substituyentes aptos para reaccionar con grupos de epóxido. Los grupos alcoílo de los grupos amino terciarios son grupos con 1-4 átomos de carbono, ventajosamente con 1-2 átomos de carbono, particularmente grupos metilo.

10. Por alcoilenpoliaminas ha de entenderse, tal como es conocido en las esferas especializadas, aquí y en la siguiente descripción, y en las reivindicaciones, poliaminas cuyos grupos amino siempre están enlazados con grupos alcoileno que a su vez están enlazados entre sí directamente, o por -NH-, $\begin{matrix} -N- \\ | \\ \text{alcoílo} \end{matrix}$, -O- o -S-.

15. Como ejemplos de alcoilenpoliaminas que en el sentido de la presente invención entran en consideración, se cita: Tetrametiletildiamina, tetrametildietilentriamina, pentametildietilentriamina, hexametiltrietilentetramina, heptametiltetraetilenpentamina, bis-(N,N-dietilamino-etilaminoetil)-amina, éter bis-(N,N-dimetilaminoetílico), sulfuro de bis-(N,N-dietilaminoetilo), tri-(N,N-dietilaminoetil)-amina, 20. N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminopropano, N,N,N',N'-tetrametil-2,4-diamino-2-metilpentano.

25. Particularmente apropiadas son las polialcoilenpoliaminas que presentan 3 a 5 átomos de nitrógeno, de los cuales a lo menos ambos átomos de nitrógeno que se encuentran en posición final pertenecen a grupos amino terciarios.

30. Por el empleo de las aminas usuales hasta el presente, como agentes de endurecimiento, en muchos casos se obtiene resultados que no satisfacen. Una desventaja de estas aminas consiste por ejemplo en que el endurecimiento de las resinas de etoxilina en una atmósfera que presenta una hume-



223455

11 A 6

- dad relativa del aire de un 90-100%, conduce a productos no endurecidos, o sólo mal endurecidos, con aspecto enturbiado. Si se intenta endurecer bajo estas condiciones atmosféricas por ejemplo películas de laca como recubrimientos de caldera, pinturas exteriores, pinturas de barcos, pinturas de madera, etc., entonces las películas obtenidas presentan, con el empleo de las aminas usuales, sitios blanquecinos que comunican a la película una apariencia turbia. Esta desventaja se manifiesta particularmente en aquellos territorios, donde a menudo se presentan humedades relativas del aire de 90-100% como por ejemplo en los litorales, en países tropicales, o en distritos intensamente industrializados. Si se utiliza las aminas usuales hasta el presente, como agentes de endurecimiento para resinas de etoxilina en la así llamada conglutinación en frío de metales, es decir a temperaturas de aproximadamente 10-50°C, entonces se obtiene con ello resistencias a la cortadura menores que con la así llamada conglutinación en caliente, por ejemplo a temperaturas de aproximadamente 70-120°C.
- Ahora bien, se ha demostrado que con el empleo de las aminas según la invención se obtiene, sorprendentemente, mejores resultados que con el empleo de las aminas usuales hasta el presente. Así pues, empleando las alcoilenpoliaminas según el invento, se puede convertir recubrimientos, a una humedad atmosférica relativa de 90-100% y a temperaturas de 10-50°C, por endurecimiento, en duras y estables películas de adherencia extraordinariamente buena, las cuales además presentan un buen aspecto, sin enturbiamientos blanquecinos. Si se utiliza las alcoilenpoliaminas según el invento para la conglutinación en frío, entonces se puede lograr re-



sistencias a la cortadura que equivalen a las resistencias al cizallamiento logradas con las aminas usuales hasta el presente al conglutinar en caliente, o que incluso supera a éstas aun en muchos casos.

5. Las alcoilenpoliaminas según la invención son utilizadas en cantidades de un 1-20%, referidas al peso de la resina de etoxilina utilizada. Para la producción de masas conglutinantes se utiliza, ventajosamente, tales cantidades que a cada grupo amino corresponden alrededor de 3-4 grupos epóxido de la resina de etoxilina. Las alcoilenpoliaminas pueden ser adicionadas solas, o en mezcla entre sí, o con otras aminas ya conocidas como agentes de endurecimiento. Así, se puede utilizar estas alcoilenpoliaminas, ventajosamente como
10. adición en el endurecimiento de etoxilinresinas con productos de condensación conocidos, que contienen en posición final grupos amino, de poliaminas alifáticas y ácidos grasos dimerizados, no saturados.
- 15.

- Las alcoilenpoliaminas pueden ser utilizadas, asimismo, como agentes de endurecimiento para la preparación de
20. resinas de colada, de etoxilinresinas. Si se endurece en frío, entonces se obtiene productos duros, en tanto que al endurecer en caliente, resultan preponderantemente productos elásticos.

- Las partes indicadas en los ejemplos siguientes se refieren a partes en peso; las indicaciones de porcentaje significan tantos por ciento en peso.
- 25.

E J E M P L O 1.

- 250 partes de una resina de etoxilina que ha sido preparada a base de epiclorhidrina, según método conocido, y
30. 4,4'-dioxidifenil-dimetilmetano, y que presenta aproximada-



223455

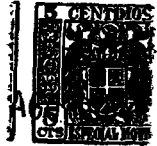
mente 1 epoxiequivalente por kg, son disueltas en una mezcla de 300 partes de acetato de butilo, 300 partes de tolueno, y 150 partes de etilenglicol-monometiléter. 100 partes de esta solución, que presenta un contenido en resina de 25%, son mezcladas con 1.75 partes de pentametil-dietilen-triamina. La solución de laca obtenida es aplicada a placas de vidrio y endurecida a temperatura ambiente y con una humedad atmosférica relativa de un 95-100%. Se obtiene una dura película de laca, de buena adherencia, que presenta un aspecto claro, no enturbiado.

Si en lugar de las 1.75 partes de pentametil-dietilen-triamina, antes mencionadas, se utiliza 1.8 partes de tetrametil-dietilen-triamina, 2.2 partes de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminopropano, o 1.2 partes de tri-(N,N-dietilamino-etil)-amina, entonces se obtiene el mismo resultado.

E J E M P L O 2.

250 partes de una resina de etoxilina que ha sido preparada de modo conocido, partiendo de epiclorhidrina y 4,4'-dioxidifenil-dimetilmetano y que presenta aproximadamente 2.3 epoxiequivalentes por kg, son disueltas en una mezcla de 300 partes de acetato de butilo, 300 partes de tolueno, y 150 partes de etilenglicol-monometiléter. 100 partes de esta solución, que tiene un contenido en resina de 25%, son mezcladas con 2 partes de bis-(N,N-dietilaminoetil)-amina. La solución obtenida es aplicada a placas de vidrio y endurecida a temperatura ambiente con una humedad relativa del aire de 95-100%. Se obtiene una dura película de laca de buena adherencia, con un aspecto claro, no enturbiado.

Si en vez de las 2 partes de bis-(N,N-dietilamino-



etilaminoetil)-amina antes mencionada, se utiliza 1.2 partes de éter bis-(N,N-dimetilaminoetílico), o 1.8 partes de heptametiltetraetilpentamina, entonces se obtiene el mismo resultado.

5. EJEMPLO 3.

71.4 partes de resina de etoxilina según el ejemplo 2, son disueltas en 14.3 partes de ftalato de dibutilo y 14.3 partes de ciclohexanol, y mezcladas con 4.4 partes de hexametiltriétilen-tetramina. Se coloca la mezcla de etoxilina/resina/amina entre dos placas de metal ligero (conocida en el comercio bajo el nombre de "Avional M") de 170 mm de longitud, 25 mm de anchura y 1.5 mm de espesor, cuyo recíproco solapado es de 1 cm. Las placas metálicas son fijadas mediante grapas y son dejadas en reposo durante 20 horas a 40°C para el endurecimiento de la mezcla resinosa. Con ello se logra un valor de resistencia a la cortadura de 2.3 kg/mm² por término medio.

Si en lugar de las 4,4 partes de hexametiltriétilen-tetramina antes mencionadas, se emplea 5 partes de tetrametilétilen-diamina, entonces se obtiene un valor medio de resistencia a la cortadura de 2 kg/mm² y, con el empleo de 7 partes de éter bis-(N,N-dietilamino-etílico) un valor de 2.3 kg/mm². Similares resultados son logrados con empleo de N,N,N',N'-2,4-diamino-2-metil-pentano.

25. EJEMPLO 4.

100 partes de una resina de etoxilina preparada de modo conocido partiendo de epíclorhidrina y 4,4'-dioxidifenil-dimetilmetano, y que contiene aproximadamente 5.0 epoxi-equivalentes por kg, son mezcladas con 25 partes de ftalato de dibutilo, después de lo cual se les adiciona 10 partes de



5. hexametiltriétilen-tetramina. La mezcla de etoxilinaresina/
/amina es aplicada, como en el ejemplo 3, entre placas de
metal ligero y endurecida bajo las mismas condiciones. Se
logra al efecto un valor de resistencia a la cortadura de
1.9 kg/mm² por término medio.

E J E M P L O 5.

10. 100 partes de una resina de etoxilina que fué prepa-
rada de modo conocido partiendo de epíclorhidrina y resorci-
na, y que contiene aproximadamente 7.9 epoxiequivalentes por
kg, son disueltas en 25 partes de ftalato de dibutilo a apro-
ximadamente 40°C, después de lo cual se les adiciona a tem-
peratura ambiente 15.5 partes de hexametiltriétilen-tetrami-
na. La mezcla de resina/agente de endurecimiento es aplicada,
como en el ejemplo 3, entre placas de metal ligero y endure-
cida bajo idénticas condiciones. Al efecto se logra un valor
15. de resistencia a la cortadura de 2.0 kg/mm² por término me-
dio.

E J E M P L O 6.

20. 148 partes de una resina poliamídica viscosa que
contiene grupos amino en posición final, obtenible en el co-
mercio bajo la denominación de "Polyamide Resin 115", a base
de una poliamina alifática y un ácido graso no saturado, di-
merizado, y 12 partes de pentametildietilentriamina, son di-
sueeltas en una solución de 32 partes de xileno y 8 partes de
25. etilenglicol-monoetiléter.

30. 100 partes de esta solución son mezcladas con 150
partes de una solución que consiste en 120 partes de resina
de etoxilina según el ejemplo 2, 10 partes de xileno, y 20
partes de etilenglicol-monometiléter. Esta mezcla es diluída
con 100 partes de etilenglicol-monometiléter, 50 partes de

223 455



xileno, y 50 partes de butanol. La solución de laca obtenida es aplicada a placas de vidrio, y endurecida a temperatura ambiente y con una humedad relativa del aire de 95-100%. Se obtiene una película de laca dura, de buena adherencia, con un aspecto claro, no enturbiado.

5.

E J E M P L O 7.

Para la preparación de una masa endurente en frío, exenta de disolvente, utilizable como masa de imprimación se amasa en un amasador 185 partes de una resina de etoxilina,

10.

líquida, que fué preparada de modo conocido a base de epí-clorhidrina y 4,4'-dioxidifenil-dimetilmetano, y que presenta aproximadamente 5 epoxiequivalentes por kg, además 45

15.

partes de ftalato de dioctilo, 20 partes de alcohol bencílico, 280 partes de barita, 185 partes de un litopón, 145 partes de talco y 140 partes de rojo de óxido de hierro, después de lo cual se adiciona aún 90 partes de la resina poli-amídica, utilizada en el ejemplo 6, y 10 partes de hexametil-trietilentetramina. Esta masa de imprimación endurece en

20.

breve tiempo a temperatura ambiente, formando recubrimientos que presentan elevada resistencia a productos químicos, aceites y disolventes, muy buena adherencia sobre metal, pudiendo ser esmerilada bien al cabo de 24 horas hasta 48 horas.

25.

La invención en su esencialidad puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

223455

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para el endurecimiento de resinas de etoxilina, particularmente de resinas a base de fenoles polivalentes con poliaminas alifáticas, caracterizado porque se hace reaccionar con las resinas en cuestión una alcoilenpoliamina que contiene a lo menos dos grupos amino terciarios, pero que, además, está exenta de substituyentes aptos para reaccionar con grupos de epóxido.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alcoilenpoliamina es una polialcoilenpoliamina, en la cual a lo menos los dos átomos de nitrógeno que se encuentran en posición final pertenecen a grupos amino terciarios.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque la alcoilenpoliamina es una polialcoilenpoliamina que contiene 3-5 átomos de nitrógeno.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque los radicales alcoílo de los grupos amino terciarios contienen 1-4, de preferencia 1-2, átomos de carbono.
25. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque los grupos alcoílo de los grupos amino terciarios son grupos metilo.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la alcoilenpoliamina es pentametildietilen-triamina.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la alcoilenpoliamina es la hexametil-trietilen-tetramina.

228455



8. Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la alcoilenpoliamina es la bis-(N,N-dietilamino-etilaminoetil)-amina.

5. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque la alcoilenpoliamina interviene en la reacción en cantidades de un 1-20%, referidas al peso de la etoxilinresina utilizada.

10. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque la alcoilenpoliamina está presente en mezcla con otras aminas conocidas como agentes de endurecimiento.

15. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque la alcoilenpoliamina interviene como adición, en el endurecimiento conocido de resinas de etoxilina, a un producto de condensación que contiene grupos amino en posición final, de una poliamina alifática y un ácido graso no saturado, dimerizado.

12. Procedimiento para el endurecimiento de resinas de etoxilina.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de once hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 de agosto de 1955.

CIBA Société Anonyme.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.