

AÑO 1958

Expediente núm. _____



244603

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
244603

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por **20** años, en España

a favor de

CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad

s u i z a domiciliado en **Basilea (Suiza)**,

calle de " . . . " núm. " . . . "

por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE COMPUESTOS EPOXIDICOS".

Nº 8873

Agente Sr. _____

JATME TCRV

244603



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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE COMPUESTOS EPOXIDICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para el endurecimiento de compuestos epoxídicos.

- Es conocido el utilizar como agentes endurecedores para epoxirresinas, ácidos y sales inorgánicos, catalizadores Friedel-Crafts, anhídridos de ácidos orgánicos, aminas alifáticas y aromáticas y sus sales. Además, en tiempo más reciente, han sido propuestas determinadas resinas poliamídicas como endurecedores particularmente apropiados para las resinas epoxídicas. Al efecto, se trata de productos de condensación de ácidos grasos insaturados, di- o trimerizados, preferentemente, de ácidos grasos
- 5.
- 10.

- 2 - 244603



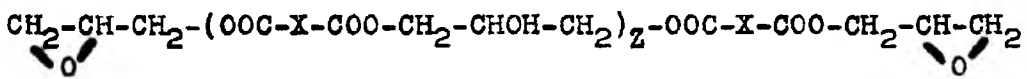
5. vegetales, como por ejemplo ácidos grasos del aceite de linaza, de aceite de semilla de soja, o de aceite de ricino deshidratado, y de poliaminas alifáticas, como particularmente etilendiamina y dietilentriammina. Estas resinas poliamídicas que presuntivamente presentan grupos amino en posición final, están descritas por ejemplo en "Ind. Eng. Chem." vol. 49 (1957), páginas 1091 ss. La importancia particular de estas resinas poliamídicas consiste en el hecho de que, de modo similar a las conocidas poliaminas alifáticas, son aptas para endurecer las epoxi-
10. rresinas ya a temperatura ambiente, a cuyo efecto los productos endurecidos se distinguen por propiedades interesantes. El empleo de las resinas poliamídicas es de ventaja, por ejemplo, en la producción de recubrimientos, barnices o películas de laca, sobre bases de toda clase, así como para conglomerar metales.
15. Ahora bien, se ha mostrado sorprendentemente que con el empleo de alquilenpoliaminas de las que un grupo amino es primario y el otro grupo amino terciario, como adiciones a las mezclas de epoxirresina-resina poliamídica se logra una perceptible aceleración del endurecimiento de las epoxirresinas con resinas poliamídicas.
20. Por lo tanto, constituyen el objeto de la presente invención las mezclas endurecibles a base de compuestos epoxídicos que contienen, calculados sobre el peso molecular promedio n grupos epoxídicos, a cuyo efecto n es un número entero o quebrado mayor que 1, y de resinas poliamídicas a base de ácidos
25. grasos insaturados di- o trimerizados y poliaminas alifáticas, cuyas mezclas contienen como acelerantes de endurecimiento, además, por lo menos una di- o poliamina alifática que presenta por lo menos un grupo amino terciario y por lo menos un grupo amino
30. primario.



244603

Como compuestos epoxidados de la naturaleza antes definida entran en consideración, por ejemplo: diolefinas epoxidadas, dienos o dienos cíclicos, como óxido de butadieno, 1,2,5,6-diepoxi-hexano, y 1,2,4,5-diepoxiciclohexano; ésteres carboxílicos epoxidados insaturados diolefinicamente, como el 9,10,12,13-diepoxiestearato de metilo; el dimetiléster del ácido 6,7,10,11-diepoxihexadecan-1,16-dicarboxílico; compuestos epoxidados con dos radicales ciclohexenilo, como el dietilenglicol-bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) y el 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato. Además, compuestos poliepoxídicos básicos como son obtenidos por transposición de diaminas alifáticas o aromáticas primarias o secundarias, como anilina o 4,4'-di-(mono-metilamino)-difenilmetano con epiclorhidrina en presencia de álcali.

Además entran en consideración ésteres poliglicídlicos, como son accesibles por transposición de un ácido dicarboxílico con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido aceláinico, ácido sebácico y, particularmente, ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftilen-dicarboxílico, ácido difenil-o,o'-dicarboxílico, éter etilenglicol-bis-(p-carboxi-fenílico), y otros. Se cita a título de ejemplo el adipinato de diglicidilo y el ftalato de diglicidilo, así como ésteres diglicídlicos que corresponden a la fórmula promedio



- 11 -
244603

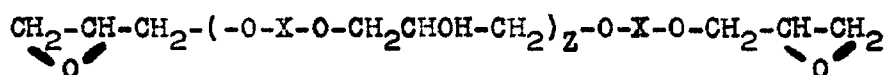


en la que X significa un radical hidrocarburo aromático, como un radical fenileno, y Z un número pequeño, entero o quebrado.

Además entran en consideración éteres poliglicídlicos, como son accesibles mediante eterificación de un alcohol difenol

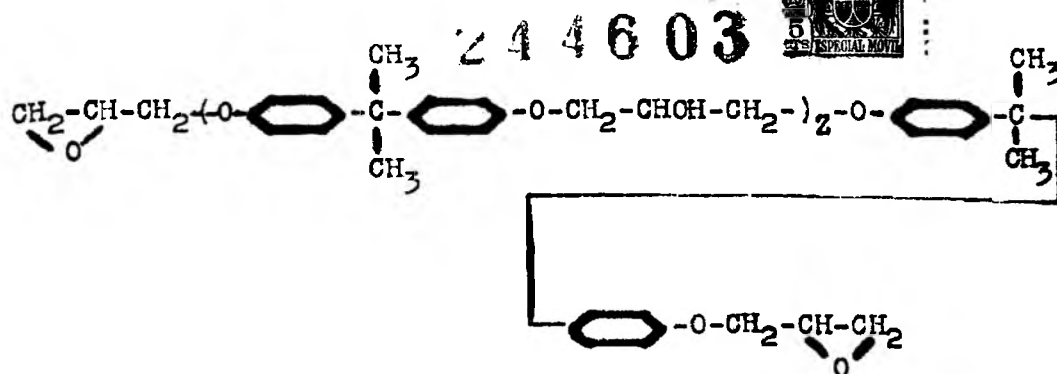
- 5. o polifenol bivalente o polivalente, con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol-1,2, propilenglicol-1,3, butilenglicol-1,4, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, hexantriol-2,4,6, glicerina y particularmente de difenoles o bien polifenoles, como resorcina, pirocatequina, hidroquinona, 1,4-dioxinaftalina, productos de condensación de formaldehído - fenol, bis-(4-oxifenil)-metano, bis-(4-oxifenil)-metilfenilmetano, bis-(4-oxifenil)-tolilmetano, 4,4'-dioxidifenil, bis-(4-oxifenil)-sulfona y, particularmente, 2,2-bis-(4-oxifenil)-propano.
- 10.
- 15.

Se indica el éter etilenglicoldiglicídlico y el éter resorcinoldiglicídlico, así como éteres diglicídlicos que corresponden a la fórmula promedio



en la que X significa un radical aromático, y Z un número pequeño, entero o quebrado.

- 20. Son particularmente apropiadas las epoxirresinas líquidas a temperatura ambiente, por ejemplo las a base de 4,4'-dioxidifenil-dimetilmetano que presentan un contenido epoxídico de unos 3.8 a 5.8 equivalentes epoxídicos por kg. Tales epoxirresinas corresponden por ejemplo a la fórmula promedio
- 25.



en la que Z significa un número pequeño, entero o quebrado, vg. entre 0 y 2.

Pero también se puede utilizar masas fundidas o soluciones de epoxirresinas sólidas.

5. Entre las di- o poliaminas que tienen por lo menos un grupo amino primario y por lo menos un grupo amino terciario, a utilizar según la invención, simultáneamente como endurecedores, entran en cuenta derivados de la dietilentriamina, trietilentetramina y, particularmente de alquilendiaminas, como la etilendiamina o la propilendiamina, particularmente los que contienen un grupo dialkilamino como grupo amino terciario. Con preferencia especial se utiliza N,N-dialkil-1,3-propilendiaminas, como N,N-dietil-1,3-propilendiamina, N-metil-N-etil-1,3-propilendiamina, N-metil-N-butil-1,3-propilendiamina, N,N-dipropil-1,3-propilendiamina, N,N-dibutil-1,3-propilendiamina, N,N-di(2-etilhexil)-1,3-propilendiamina y, particularmente, la N,N-dimetil-1,3-propilendiamina.
- 10.
- 15.

La cantidad adicional óptima de la di- o poliamina indicada varía según la constitución de la misma, quedando situada más o menos entre 1-30% en peso, preferentemente, 5-15% en peso, referidos al peso en epoxirresina.

20.

Las mezclas según el invento, de epoxirresina, resina poliamídica y las di- o poliaminas indicadas, o mezclas de diversas de tales di- o poliaminas, se prestan en particular eminentemente como aglutinantes, por ejemplo para conglutinar me-

25.



tales, vidrio, porcelana, madera, etc. Al efecto se obtiene no sólo muy buenas resistencias al cizallamiento por tracción, sino también eminentes solidez al desprendimiento en bases fijas y flexibles conglutinadas.

5. Los nuevos aglutinantes presentan, además, la ventaja de la fácil dosificabilidad de la adición de agente endurecedor, ya que la proporción de la epoxirresina y de la mezcla que produce efecto como endurecedor, a base de resina poliamídica y de la citada di- o poliamina alifática, puede ser variada dentro de límites relativamente amplios, sin que por ello se manifieste un esencial empeoramiento del efecto conglutinante.

10. Las di- o poliaminas, o bien N,N-dialkil-propilendiaminas, utilizadas como aceleradores de endurecimiento, presentan además, en comparación con las di- o poliaminas diprimarias antes usuales como endurecedores para epoxirresinas, como etilendiamina o dietilentriamina, la ventaja de no provocar irritaciones cutáneas.

15. Las mezclas según el invento, además, encuentran empleo ventajoso para la producción de masas celulares, masas de empastar, masas de moldeo, resinas de colada y de laminación, particularmente para aislamientos de conductores en la electrotécnica, para la fabricación de hojas, placas y similares. Las masas según el invento pueden contener, además, diluentes activos, como éter monoglicídico, pigmentos y cargas de toda clase, emolientes y disolventes inertes. Además, es posible adicionar a las mezclas según el invento ulteriores aminocompuestos de la serie de las poliaminas alifáticas y aromáticas conocidas como endurecedores, como por ejemplo trietilentetramina, N,N'-tetrametil-1,3-diaminopropanol-2, etc.

20. Las partes indicadas en los ejemplos siguientes, se re-

25.

30.



244603

fieren a partes en peso; las indicaciones de porcentajes significan tantos por ciento en peso.

E J E M P L O 1.

5. 100 partes de una epoxirresina líquida, preparada de modo conocido a base de difenilolpropano y epiclorhidrina, con un peso de equivalente de epóxido de 220 son mezcladas con 1 parte de "Aerosil" (denominación de marca para dióxido de silicio de reducido peso a granel). Esta mezcla entonces es amasada bien con una mezcla consistente en 109 partes de una resina poliamídica que es obtenida por condensación de ácidos grasos vegetales insaturados dimerizados y dietilentriamina y que se encuentra en el comercio bajo la denominación de VERSAMID 115, y 11 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina.

10. Con la mezcla de aglutinante así obtenida se congutina chapas de aluminio desengrasadas y pulidas, obtenibles bajo la denominación de "Anticorodal" B (170 x 25 x 1.5; solapado de 10 mm). Al cabo de un endurecimiento de 24 horas a temperatura ambiente la resistencia al cizallamiento por tracción de las congutinas es de 1.5 kg/mm^2 ; después de un endurecimiento de 96 horas a temperatura ambiente la resistencia al cizallamiento de tracción es de 1.9 kg/mm^2 .

15. Para la verificación de las resistencias al desprendimiento se congutina 18 chapas de aluminio del modo antes descrito, y después de un almacenamiento de 1, 2 y 5 días a temperatura ambiente son verificadas cada 6 probetas. Al efecto, las probetas son cogidas por sus extremos y dobladas hasta la rotura. Para la estimación se mide el doblado de las chapas rotas, comparando a mano las resistencias al desprendimiento. Al efecto los cuerpos de verificación podían ser doblados de 180° sin rotura.

20.

25.

30.



-7- 244603

E J E M P L O 2.

100 partes de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1 son mezcladas con una mezcla consistente en 100 partes de la resina poliamídica utilizada en el ejemplo 1, y 15 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina.

5. Con la mezcla conglomerante así obtenida se conglomeran hojas de aluminio de 0.1 mm de espesor y 10 mm de ancho con 10 mm de solapado y se las endurece durante 48 horas a temperatura ambiente. Para la determinación de la resistencia al desprendimiento las muestras son arrugadas repetidas veces. Después del arrugamiento las hojas no pueden ser separadas, o bien sólo muy difícilmente una de la otra. Esto prueba la excelente adherencia de la capa adhesiva incluso en bases flexibles.

10. Se logra buenas propiedades similares de la pegadura utilizando en el ejemplo anterior 5 o 20 partes en lugar de 15 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina.

E J E M P L O 3.

100 partes de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1 son amasadas bien con 10 partes de ftalato de dibutilo y 7 partes de "Aerosil". Cien partes de la mezcla así obtenida entonces son mezcladas íntimamente con 120 partes de una mezcla consistente en 108 partes de la resina poliamídica utilizada en el ejemplo 1, 11 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina y 1 parte de "Aerosil". Con la mezcla de aglutinante así obtenida son conglomeradas tiras de aluminio como se ha descrito en el ejemplo 1, y hojas de aluminio, como en el ejemplo 2. Después de un endurecimiento de 24 horas de las pegaduras a temperatura ambiente se obtienen excelentes solideces al desprendimiento en bases fijas y flexibles. Así, las chapas de aluminio conglomeradas pueden ser dobladas de 180° sin rotura y las hojas de aluminio no



24 46 03¹⁰⁰

se pueden separar, o sólo muy difícilmente unas de otras, incluso después de arrugarlas repetidas veces. La resistencia al cizallamiento por tracción es de 1.3 kg/mm^2 .

E J E M P L O 4.

5. Se procede igual como en el ejemplo 1, pero en vez de 11 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina se utiliza (a) 11 partes de N,N-dietil-1,3-propilendiamina, o bien (b) 11 partes de N,N-dibutil-1,3-propilendiamina. Con las mezclas de aglutinante así obtenidas son conglutinadas hojas de aluminio del modo descrito en el ejemplo 2. Después de un endurecimiento de 24 horas de las pegaduras a temperatura ambiente, o al cabo de 3 horas de endurecer a 100°C , se obtiene, incluso después de arrugamiento repetido, excelentes resistencias al desprendimiento. Las resistencias al cizallamiento por tracción después de un endurecimiento de 24 horas a temperatura ambiente con la mezcla (a) (N,N-dietil-1,3-propilendiamina) es de 1.53 kg/mm^2 , con la mezcla (b) (N,N-dibutil-1,3-propilendiamina) 1.56 kg/mm^2 , y después del endurecimiento durante 3 horas a 100°C con la mezcla (a) 2.5 kg/mm^2 , o bien con la mezcla (b) 2.3 kg/mm^2 .

20. E J E M P L O 5.

100 partes de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1 son mezcladas bien con 20 partes de caolín.

25. 100 partes de esta mezcla, entonces son amasadas íntimamente con una mezcla consistente en 109 partes de la resina poliámídica utilizada en el ejemplo 1 y 11 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina. Con la mezcla de aglutinante así obtenida son conglutinadas de modo análogo al descrito en el ejemplo 1 chapas de aluminio, y conglutinadas hojas de aluminio de manera análoga a como está descrito en el ejemplo 2. Después del endurecimiento de la pegadura durante 24 horas a temperatura am-
- 30.



10-4-2303

biente, las chapas de aluminio pueden ser dobladas de 180° sin rotura, y las hojas de aluminio, incluso después de repetido arrugamiento, no pueden ser separadas o sólo pueden serlo muy difícilmente una de otra. Resulta una resistencia al cizallamiento por tracción de 1.5 kg/mm².

5.

E J E M P L O 6.

Una novolaca obtenida a base de dos moles de o-cresol y 1 mol de formaldehído en presencia de ácido clorhídrico diluído, es condensada con epíclorhidrina en presencia de hidróxido sódico. La epoxirresina liberada de sal por lavado con agua y segregada por destilación a 150°C al vacío de trompa de agua, presenta un contenido epoxídico de 4.9 equivalentes-

10.

gramo de grupos epoxídicos por kg. 95 partes de esta epoxirresina son mezcladas con 5 partes de "Aerosil". Esta mezcla entonces es mezclada íntimamente con 120 partes de la mezcla utilizada en el ejemplo 1, consistente en 109 partes de resina poliámídica y 11 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina. Con la mezcla de aglutinante así obtenida son conglutinadas chapas de aluminio u hojas de aluminio. Después del endurecimiento de

15.

24 horas de las pegaduras (a) a temperatura ambiente, o bien (b) del endurecimiento de 3 horas a 100°C, las chapas y hojas presentan excelentes resistencias al desprendimiento, y con las chapas de aluminio conglutinadas se logran resistencias al cizallamiento de tracción de (a) 1,1 kg/mm² o bien (b) 1,7 kg/mm².

20.

25.

E J E M P L O 7.

Mediante condensación alcalina de resorcina y epíclorhidrina es preparada una epoxirresina que presenta un contenido epoxídico de 8.2 equivalentes-gramo de grupos epoxídicos por kg. 92 partes de esta epoxirresina son mezcladas bien con 8 partes de "Aerosil" y amasadas íntimamente con 120 partes de la mezcla

30.

244803



5. aplicada en el ejemplo 6, consistente en 109 partes de resina poliamídica y 11 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina. Con la mezcla de aglutinante así obtenida son conglutinadas del modo descrito en el ejemplo 6 chapas de aluminio y hojas de aluminio. Después del endurecimiento durante 24 horas a temperatura ambiente son obtenidas excelentes resistencias al desprendimiento y adherencias. En la verificación con respecto a la resistencia al cizallamiento por tracción de las chapas de aluminio conglutinadas se mide un valor promedio de 1.2 kg/mm².

10. EJEMPLO 8.

15. Se prepara una epoxirresina por condensación de 1,4-butanediol en presencia de SnCl₄ y mediante subsiguiente tratamiento del condensado con álcali. La epoxirresina obtenida presenta un contenido epoxídico de 7.8 equivalentes-gramo de grupos epoxídicos por kg. 100 partes de esta epoxirresina son amasadas bien con 120 partes de una mezcla consistente en 100 partes de la resina poliamídica aplicada en el ejemplo 1, y 20 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina. Con esta mezcla de aglutinante son conglutinadas, tal como está descrito en el ejemplo 1, chapas de aluminio, y en el ejemplo 2, hojas de aluminio. Después del endurecimiento de 3 horas de las pegaduras a 100°C, las chapas pueden ser dobladas de 180° sin rotura y las hojas de aluminio, incluso después de arrugamiento repetido no pueden ser separadas entre sí o pueden serlo sólo muy difícilmente.

25. EJEMPLO 9.

30. Por tratamiento alcalino de un producto de condensación a base de 1 mol de anilina y 2 moles de epíclorhidrina es preparada una epoxirresina, líquida a temperatura ambiente, con un contenido en epóxido de 6.7 equivalentes-gramo de grupos epoxídicos por kg. 100 partes de la epoxirresina así preparada son

-12-244603

10 00



5. amasadas bien con 120 partes de la mezcla utilizada en el ejemplo 1, consistente en 109 partes de resina poliamídica y 11 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina. Con la mezcla de aglutinante así obtenida son conglutinadas tal como se describe en el ejemplo 1, chapas de aluminio, endureciendo la pegadura durante 3 horas a 100°C. Con las probetas endurecidas, las chapas pueden ser dobladas de 180° sin rotura de la junta de pegadura, obteniéndose resistencias al cizallamiento por tracción de 1.95 kg/mm².

10. E J E M P L O 10.

15. 100 partes de una epoxirresina preparada por condensación alcalina de ácido tereftálico y epiclorhidrina (Metallion K de la firma Henkel) con un contenido epoxídico de 3.8 equivalentes-gramo de grupos epoxídicos por kg son mezcladas con 40 partes de una mezcla, consistente en 36.5 partes de la resina poliamídica descrita en el ejemplo 1, 3.5 partes de N,N-dimetil-1,3-propilendiamina y 0.5 partes de "Aerosil".

20. Con esta mezcla de aglutinante son conglutinadas chapas de aluminio y hojas de aluminio. Las pegaduras son endurecidas durante 3 horas a 100°C. Las probetas endurecidas presentan excelentes resistencias al desprendimiento y dan resistencias al cizallamiento por tracción de 2.3 kg/mm².

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



244603

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms, 51.477 del 11 de Octubre de 1.957 y 63.778 del 10 de Septiembre de 1.958, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para el endurecimiento de compuestos epoxídicos que, calculados sobre el peso molecular promedio contienen n grupos epoxídicos, a cuyo efecto n es un número entero o quebrado mayor que 1, mediante resinas poliamídicas a base de ácidos grasos insaturados, di- o bien trimerizados y poliaminas alifáticas, caracterizado porque como acelerante de endurecimiento se utiliza por lo menos una di- o poliamina alifática que presenta por lo menos un grupo amino terciario y por lo menos un grupo amino primario.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente acelerante de endurecimiento se utiliza una N,N-dialkil-1,3-propilendiamina.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque como acelerante de endurecimiento se utiliza N,N-dimetil-1,3-propilendiamina.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como compuesto epoxídico se utiliza un éter poliglicídico de un fenol polivalente, particularmente del 4,4'-dioxidifenil-dimetilmetano.
25. 5. Procedimiento para el endurecimiento de compuestos epoxídicos.



244603

Según se describe y reivindica en la presente memoria,
la cual consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina
por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de Octubre de 1.958.

6.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

[Handwritten signature]

tr:jpt
mr/m.m.