

CASE 5059/E



86 742

286742

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS AMIDAS
CONTENIENDO GRUPOS DE AMINA", a favor de la firma suiza
CIBA, SOCIETE ANONYME, residente en BALE (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5- EL objeto de la presente invención, son nuevas amidas
conteniendo grupos de amina, las cuales se obtienen al hacer
reaccionar ácidos monocarboxílicos alifáticos con por lo
menos 12 átomos de carbono y que contienen por lo menos un
grupo hidroxilo alcohólico, o sus ésteres con alcoholes mo-
novalentes o polivalentes, en una primera fase con compues-
tos monoepóxidos y/o compuestos poliepóxidos bajo eteri-
ficación por lo menos parcial de los grupos hidroxilo al-



286742

condólicos del ácido monocarboxílico o sus ésteres, y al hacer reaccionar en una segunda fase el producto eterificado obtenido con diaminas o poliaminas alifáticas, que contienen por lo menos dos grupos de amina primaria o secundaria, bajo desdoblamiento, ya sea de agua o de alcohol.

5.

Las nuevas amidas conteniendo grupos de amina presentan en general una intensa fluidez. Posesen una buena tolerancia con los tipos más utilizados de resinas epóxicas; las mezclas de las amidas y resinas epóxicas, pueden endure-

10.

cer a temperatura ambiente o a temperatura elevada para formar resinas insolubles e infusibles, con propiedades mecánicas características. Son de especial interés las mezclas endurecibles para resguardos de superficies, Frente a

15.

los tipos de poliamidas conocidas, como endurecedores para resinas epóxicas, que en general son altamente viscosas, como por ejemplo las poliamidas obtenidas mediante reacción

20.

de ácidos grasos de plantas dimerizados e insaturados, con diaminas o poliaminas alifáticas, las nuevas amidas de acuerdo con la invención, se caracterizan por sus grandes

25.

ventajas. A consecuencia de su viscosidad en general muy baja, pueden introducirse al sistema de barniz exento de disolventes con buenas propiedades de proceso, así como a resinas en lámina, El endurecimiento de las películas de barniz se realiza sin que se presente en la mayor parte de composiciones de barniz endurecibles conocidas, sobre base de resina epóxica y amidas, temple de la superficie de la película o exudaciones molestas parcialmente grasientas en la superficie de la película. Esto es

286742

especialmente ventajoso al aplicar una o más capas ulterio-
res de barniz sobre una primera capa de barniz ya pega-
da.

5. La reacción de los ácidos monocarboxílicos alifá-
ticos, conteniendo grupos hidróxilo, con el compuesto epó-
xido se realiza bajo mantenimiento del grupo carboxilo,
preferentemente en presencia de un ácido Lewis, como en
especial trifluoruro de boro, o de sus complejos, por ejem-
plo eterato dietílico-trifluoruro de boro. Además se rea-
10. liza generalmente una reacción exotérmica, de forma que
no se precisa ninguna adición de calor exterior para la
realización de la primera fase de reacción.

15. Se citan, como ácidos monocarboxílicos insaturados o
saturados, alifáticos, con por lo menos 12 átomos de car-
bono, y conteniendo grupos hidróxilo, y que pueden utili-
zarse como materias de partida para la preparación de las
nuevas amidas: ácido hidroxicaprílico, y en especial á-
cidos grasos de hidroxilo con 12-18 átomos de carbono,
como ácido 12-hidroxiesteárico o en especial ácido 12-hidroxi-
20. leico (igual ácido ricinoleico), así como los ácidos dihi-
droxicarboxílicos obtenidos mediante adición de agua oxi-
genada en ácidos grasos superiores, insaturados como, ácido
9,10-dihidroxiesteárico, ácido 9,10-dihidroxipalmitico, o
sus mezclas.

25. Además mono-alquiléter o mono-aryléter de ácido
dihidroxicarboxílico de ácidos grasos superiores, como
monobutiléter del ácido 9,10-dihidroxiesteárico,
monofeniléter del ácido 9,10-dihidroxiesteárico,



283742

mono-(tercibutilfenil)-éster del ácido 9-10-dihidroxipal-
mítico, (clorofenil)-éster del ácido 9,10-dihidroxiáurico,
o sus mezclas.

5. En lugar de los ácidos monocarboxílicos libres pueden utilizarse asimismo para el presente procedimiento sus ésteres con alcoholes monovalentes, como, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, 1-hexanol, o con alcoholes polivalentes, como, etilenoglicol, 1,4-butandiol, 1,2,4-hexanotriol, o en especial glicerina.
10. Se cita la glicerín-tris-ricinoleato, así como grasas y aceites de animales o plantas derivadas de ácidos grasos conteniendo grupos hidroxilo, como en especial aceite de ricino.
15. Como compuestos epóxidos que se hacen reaccionar con los ácidos monocarboxílicos conteniendo grupos hidroxilo, o bien con sus ésteres, pueden entrar en consideración monoepóxidos y poliepóxidos. Se citan como monoepóxidos: óxido de etileno, óxido de propileno, glicuro de butilo, alilglicidiléter, glicuro de fenilo, glicuro de cresilo,
20. óxido de estírol, 3,4-epoxitetrahidro-diciclopentadienol-8,3, 3,4-epoxihexahidrobenzal-glicerina, óxido de ciclohexeno, 3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol-aclorleínacetal, glicidiléter de tetrahidrofurfurilo, monoepóxido de butadieno.
25. Se citan como poliepóxidos: poliepóxidos alicíclicos, como bióxido de vinilciclohexeno, bióxido de limoneno, bióxido de diciclopentadieno, bis(,34-epoxitetrahidro-diciclopentadien-8-11)éster de etilenoglicol, (3,4-epoxitetra-
hidrodiciclopentadien-8-11)-glicidiléter, diepóxido de



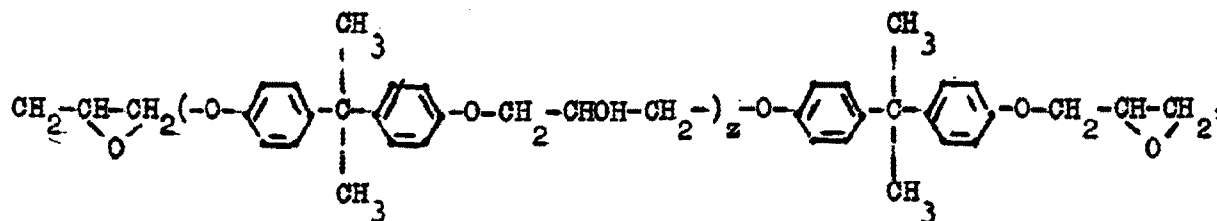
33742

butadieno, compuestos con dos radicales de epoxiciclohexilo, como 3,4-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol.

- Compuestos poliepóxidos básicos, como se obtienen por reacción de diaminas alifáticas o aromáticas, primarias o secundarias, como anilina, toluidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-di-(mono-metilamino)-difenilmetano ó 4,4'-diaminodifenilsulfona con epiclorhidrina en presencia de alcali.
- 5.
10. Eteres poliglicídlicos, que son alcanzables por esterificación de un alcohol o difenol o bien polifenol, bivalente o bien polivalente, con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de alcali. Estos compuestos puede derivarse de glicoles, como, etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, 1,3-propilenoglicol, 1,4-butilenoglicol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2,4,6-hexantriol, glicerina, y especialmente de difenoles o bien polifenoles, como resorcina, pirocatequina, hidroquinona, 1,4-dihidroxinaftaleno, productos de condensación de fenol y formaldehído del tipo de los resoles o novolacas, bis- \overline{p} -hidroxifenil/-metano, bis- \overline{p} -hidroxifenil/-metilfenilmetano, bis- \overline{p} -hidroxifenil/-tolilmetano, 4,4'-dihidroxifenilo, bis- \overline{p} -hidroxifenil/-sulfona, y en especial bis- \overline{p} -hidroxifenil/-dimetilmetano.
- 15.
- 20.
25. Se citan especialmente las resinas epóxidas fluidas, a temperatura ambiente, que se derivan de bis- \overline{p} -hidroxifenil/-dimetilmetano (Bisfenol A) y que poseen un contenido epóxido de unos 3,8 a 5,8 equivalentes de epóxido por kg. Tales resinas epóxidas corresponden a la fórmula promedia



286742



en la que

z significa un número pequeño entero o quebrado de valor desde 0 a 2.

5. Pueden utilizarse además mezclas de 2 o más de los monoepóxidos y/o poliepóxidos arriba mencionados.

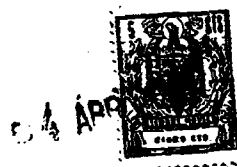
10. La reacción ulterior del ácido hidroximonocarboxílico, alifático, esterificado formado en la primera fase del procedimiento o bien de sus ésteres con la diamina o bien poliamina se realiza de preferencia bajo calentamiento, por ejemplo a temperaturas desde 200 a 250° y bajo destilación del agua desdoblada y/o alcohol atere-rificado en el curso de la reacción.

15. Como poliaminas alifáticas con por lo menos dos grupos de amina primaria y secundaria, que se utilizan como materias de partida en el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden entrar en consideración poliaminas diprimarias, primario-secundarias y disecundarias de la serie alifática. Se citan:



N-hidroxi alquilalquilenopoliaminas, **286742**

- etilenodiamina de N-hidroxi etilo,
pentametilendiamina de N-hidroxi etilo,
tetrametilendiamina de N-hidroxi propilo,
5. dietilenotriamina de N-hidroxi etilo,
N,N-di-hidroxi etil-dietilenotriamina,
N,N'-di-hidroxi etil-dietilenotriamina,
dietilenotriamina de N-hidroxi propilo,
N,N-di-hidroxi propil-dietilenotriamina,
10. N,N'-di-hidroxi propil-dietilenotriamina,
N,N,N'-tri-hidroxi propil-trietilenotetramina,
propilendiamina de N-hidroxi etilo,
propilendiamina de N-hidroxi propilo,
dipropilendiamina de N-hidroxi etilo,
15. N,N-di-hidroxi etil-dipropilendiamina,
N,N,N'-tri-hidroxi etil-trietilenotetramina,
hexametilendiaminas; además poliaminas primarias cianoceti-
ladas, como por ejemplo los productos de reacción de 1-2
moles de acrilonitrilo y un mol de etilenodiamina, dieti-
20. lenotriamina o trietilenotetramina. Se utilizan, ventajosa-
mente alquilenopoliaminas diprimarias, como por ejemplo,
etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina,
tetraetilenopentamina, trimetilendiamina, o hexametileno-
diamina.
25. Como se citó anteriormente, las nuevas emidas con-
teniendo grupos de aminas, se muestran como endurecedores
valiosos para las resinas epóxicas. Objeto de la presente
invención, son asimismo mezclas endurecibles de compues-



286742

- tos epóxidos con un equivalente epóxido mayor que 1, así como smidas conteniendo grupos de amina como endurecedores, que se obtienen, al hacer reaccionar un ácido monocarboxílico alifático, con por lo menos doce átomos de carbono y conteniendo por lo menos un grupo hidroxilo alcohólico, o bien sus ésteres, con alcoholes monovalentes o polivalentes en una primera fase, con compuestos monoepóxidos y/o poliepóxidos bajo eterificación por lo menos parcial de los grupos hidroxilo alcohólicos del ácido monocarboxílico o de su éster, y al hacer reaccionar en una segunda fase, el producto eterificado obtenido con diaminas alifáticas o poliaminas, que contienen por lo menos dos grupos de amina primaria o secundaria, y bajo desdoblamiento de agua o de alcohol. Como compuestos epóxidos con una equivalencia epóxida mayor que 1, que se utilizan en las mezclas endurecibles, pueden entrar en consideración los mismos diepóxidos y poliepóxidos, que se indican anteriormente como materiales de partida para la preparación de las nuevas poliaminas. Se obtienen notoriamente con los métodos usuales para la preparación de compuestos poliepóxidos, en general de mezclas de compuestos con pesos moleculares que se diferencian entre sí, con lo cual la mezcla, contiene además una parte de compuestos cuyos epóxidos originados se hidrolizaron parcialmente. La equivalencia epóxida de los compuestos poliepóxidos aquí utilizados no es mayor que un número entero de valor 2 a lo sumo, sin embargo debe ser en cada caso superior a 1.0.

La expresión "endurecido" como aquí se utiliza, sig-



286742

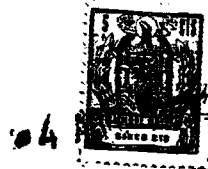
nifica la transformación del compuesto epóxico en una resina insoluble e infusible.

5. Las mezclas endurecibles, de acuerdo con la invención pueden además contener plastificantes adecuados, como ftalato dibutílico, ftalato dioctílico o fosfato tricresílico, diluentes inertes o diluentes activos, como en especial monoepóxidos, por ejemplo glicuro de butilo o glicuro de cresilo.

10. Además, pueden agregarse las mezclas endurecibles, de acuerdo con la invención, antes del endurecimiento en cualquier fase con otros aditivos usuales, como cuerpos de relleno, colorantes, pigmentos, materias invidoras del fuego, discregantes de forma, etc., Como materias de carga o de relleno pueden utilizarse, por ejemplo, asfalto bitumen, fibras de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolín, dolomita molida, sílice coloidal con gran superficie específica (AEROSIL) o polvo metálico, como polvo de aluminio.

20. Las mezclas endurecibles, de acuerdo con la invención, pueden utilizarse en estado pastoso o no, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como resinas para laminar, pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas de colada, masas de prensado, espesantes y masas para espatular, masas cubridoras de suelos, masas para 25. oclusión y aislamiento para la electrotecnia, adhesivos y similares, así como para la preparación de tales productos.

En los ejemplos siguientes, las partes significan



28674

partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso; la proporción de las partes en peso a las partes en volumen es la misma que existe entre el kilogramo y el litro, las temperaturas se indican grados Celsius.

5. E J E M P L O . 1.

- 3000 partes de ácido graso ricinoleico se tratan con 43,7 partes de BF_3 -diéterato ($48\% \text{BF}_3$). Luego se añaden, bajo buena agitación y en el término de 3 minutos al ácido graso de ricinoléico, una mezcla de 730 partes de una resina epóxida fluida a temperatura ambiente (preparada mediante condensación de un mol de bis- β -hidroxifenil- γ -dimetilmetano con dos moles por lo menos de epíclorhidrina en presencia de lejía de sosa acuosa) que posee un contenido epóxido de 5,2 equivalentes gramo de grupos epóxido por kg, con 800 partes de óxido de estiroil. La temperatura se eleva inmediatamente a unos 98° . Luego se deja reaccionar durante 30 minutos y se adicionan en el término de unos 7 minutos, 1460 partes de trietilenotetramina. La mezcla de reacción total se calienta, todavía durante unas tres horas a 200° , con lo cual destilan 215 partes en volumen de agua. A continuación se deja reaccionar durante otras dos horas bajo vacío de trompa de agua ascendente, de forma que al final de la reacción se han destilado 665 partes en volumen de porción molar.
25. Se obtienen 5300 partes de una poliaminamida con una viscosidad de 36400 centipoises medida a 20° y un índice



28674

color según Gardner de 10-11.

El complejo BF_3 -amina formado no es soluble en el producto final. Se eliminará del mismo si se absorbe y filtra el producto final en unas 3500 partes de toluol.

5. Tras la evaporación resulta un producto totalmente limpio y transparente.

E J E M P L O 2.

10. Se procede análogamente al ejemplo 1, sin embargo se utilizan 1520 partes de glicuro de butilo en lugar de la mezcla de 730 partes de resina epóxida con un contenido epóxido de 5,2 equivalentes epóxidos por kg y 800 partes de óxido de estiroil. Se obtienen 5320 partes de una poliamin-amida con una viscosidad de 4550 centipoises medida a 20° con un índice de color según Gardner de 10. Tras el filtrado, el producto es totalmente claro y transparente.

E J E M P L O 3.

20. Se procede análogamente al ejemplo 1, sin embargo se utilizan 1820 partes de glicuro de cresilo en lugar de la mezcla de 730 partes de resina epóxida con un contenido epóxido de 5,2 de equivalentes epóxidos por kg y 800 partes de óxido de estiroil y además se utilizan 1030 partes de dietilenotriamina en lugar de 1460 partes de dietilentetramina. Resultan 5500 partes de una poliaminamida de viscosidad baja (aproximadamente 4000 centipoises a 20°) con un índice de color se-

25.



286749

gún Gardner de 10. Tras el filtrado, el producto es totalmente limpio y transparente.

E J E M P L O 4.

5. 313 partes de aceite de ricino se tratan con 4,37 partes de una solución de BF₃-dietileterato al 48%. Luego se adicionan 152 partes de glicuro de butilo, con lo cual la temperatura se eleva a 80° y se deja reaccionar durante 15 minutos bajo buena agitación. Se adicionan en el término de 3 minutos 292 partes de trietilenotetramina y se calienta a 250°. Bajo vacío ascendente a la trompa de agua, se destila azeotrópicamente en el término de seis horas y media a una temperatura interior de 200-215° y bajo adición de 500 partes de toluol del excedente en trietilenotetramina y la glicerina (destilación total = 625 partes).

10.

15.

Se obtienen 250 partes de una poliaminamidas de baja viscosidad (unos 3000 centipoises a 20°) con un contenido de color según Gardner de 9 aproximadamente. Tras el filtrado, el producto es totalmente limpio y transparente.

20.

E J E M P L O 5.

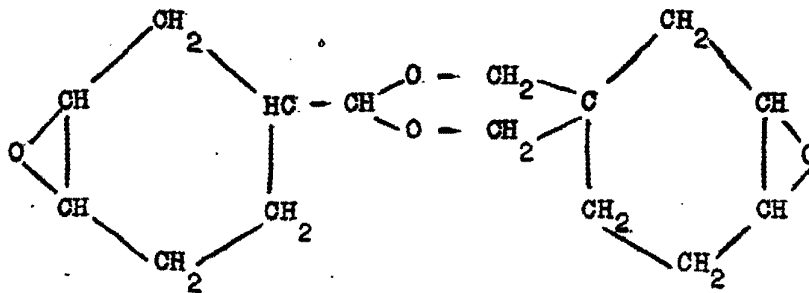
Se procede en forma análoga al ejemplo 1, pero se utilizan 600 partes de óxido de estírol en lugar de 800 partes de óxido de estírol y además se utilizan en lugar de las 730 partes de resina epóxida con un contenido epóxido de 5,2 equivalentes epóxidos por kg, una so-

25.



285742

lución de 780 partes del diepóxido de la fórmula



en 780 partes de toluol.

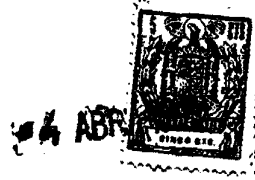
Se obtienen 5400 partes de una poliaminamida con una viscosidad de 10,050 centipoises medida a 20° y una índice de color según Gardner de 9-10.

5.

E J E M P L O 6.

Se prepara un barniz claro mediante mezcla de una resina epóxida flúida a temperatura ambiente (preparada mediante condensación de un mol de bis-*p*-hidroxifenil]-di-metilmetano, con por lo menos dos moles de epíclorhidrina en presencia de lejía de sosa acuosa), que posee un contenido epóxido de 5,2 equivalentes epóxidos por kg y una viscosidad de unos 12,000 centipoises a 25° (resina A), con las poliamidas preparadas según los ejem-

10.



286742

plios 1-5 en las proporciones de dosis indicadas en la siguiente tabla. El barniz claro se extiende sobre una placa de vidrio así como una plancha de aluminio, con una capa de barniz extendida. La película de barniz se seca

- 5. o bien endurece a continuación bajo las condiciones indicadas en la siguiente tabla y además se determina el tiempo de secado hasta constituir polvo. En las películas, endurecidas, extendidas sobre placas de vidrio, se ensaya la transparencia, así como la dureza (ensayo de dureza el péndulo según Persoz). En las películas endurecidas y extendidas sobre placas de aluminio se ensaya la ductilidad (prueba de embutido de Erichsen según DIN 53156). Los resultados constan en la tabla siguiente.
- 10.

Además se indican en la misma las duraciones al

- 15. uso de las resinas claras endurecibles.



28674

Ensayo No.	Foliáminada según el ejemplar No.	Resina A, dosis en g.	Tiempo de degaste de barniz a 20° en horas	Condiciones de secado o bien de endurecimiento	Tiempo de secado en horas hasta polvo	Transparencia de la película sobre placa de vidrio		Dureza al pénculo según Pargoz, medida en segundos.					Ejemplar No.
						Antes del secado	Después del secado	inmediatamente después del endurecimiento	tras 2 días	tras 4 días	tras 8 días	tras 15 días	
1	1	70	4 1/2 (100 g)	20°G, y 65% de humedad relativa del aire	22 1/2	limpia	limpia	36	62	91	125	182	8
2	1	60	4	id.	22 1/2	id.	id.	122	189	228	262	304	8
3	1	50	3 3/4	id.	25	id.	id.	158	215	252	250	246	8
4	2	30	5 1/2	id.	41 1/2	id.	id.	15	19	28	38	115	8
5	2	40	5	id.	32 1/2	id.	id.	24	46	85	125	195	8
6	2	50	4 1/2	id.	30	id.	id.	26	55	90	99	117	8
7	3	50	48 (10 g)	18 - 22°	48-64	id.	id.	-	36	49	81	177	9
8	3	50	48 (10 g)	60°, 24h	14	id.	id.	-	-	-	-	-	9
9	4	50	24	18 - 22°	30-40	id.	id.	29	-	-	-	200	7
10	4	50	id.	120°, 1h	1	id.	id.	195	-	-	-	-	8
11	5	66,6	6 3/4 (10 g)	18 - 22°	17 1/4	id.	id.	-	154	304	262	274	9
12	5	66,6	6 3/4 (10 g)	60°, 24h	14	id.	id.	-	-	-	-	-	8
13	5	50	6 3/4 (10 g)	18 - 22°	13 1/4	id.	id.	310	-	-	-	-	8
14	5	50	6 3/4 (10 g)	60°, 24h	10	id.	id.	304	113	157	275	-	7
						id.	id.	-	-	-	-	-	6



286742

EJEMPLO 7.

313 partes de aceite de ricino se tratan con 4,37 partes de una solución de BF_3 -dietileterato al 48%. Luego se adicionan en el término de 1 hora, 174 partes de óxido de propileno, con lo que la temperatura se eleva a 110° . Para saponificar el triglicérido se mantiene luego bajo agitación, durante 24 horas, a $90-95^\circ$, el producto de reacción con 130 partes de agua, en las que están disueltas 54 partes de ácido sulfúrico concentrado, y bajo adición de 3 partes de etearamida del ácido 1-hidroxi-4-sulfo-2-naftóico. El producto de saponificación se separa luego del agua, bajo adición de sal común, y se lava varias veces con agua caliente, hasta que queda libre de sulfataciones.

Resultan 450 partes de un producto amarillo claro con un índice de acidez de 114. Se hace reaccionar en forma análoga a la descrita en el ejemplo 1, con 146 partes de trietilenotetramina.

Se obtienen 550 partes de una poliaminamida clara, de baja viscosidad, que es bien tolerable con la resina A, utilizada en el ejemplo 6. Las composiciones de barniz obtenidas mediante mezcla de la poliaminamida y de la resina A no muestran al extenderlas ninguna exudación de la superficie de la película. Se prepararon dos de tales composiciones de barniz mediante mezcla de 1 parte de amida y 1 parte de resina A (prueba 1) o bien 1 parte de amida y 2 partes de resina (prueba 2). El barniz se extendió sobre placas de vidrio así como sobre planchas de aluminio y se endureció uniformemente durante 1 hora a 120° . Las películas endurecidas sobre la plancha de vidrio dan durezas al péndulo según Persoz de 108 segundos (prueba 1) o bien 247 segundos (prueba 2). Las

- 4 ABR. 1963



2,86742

películas endurecidas sobre planchas de aluminio dan valores de embutición según Erichsen de 8,4 mm (prueba 1) o bien 6,75 mm (prueba 2).

5. EJEMPLO 8.

- 313 partes de aceite de ricino se tratan con 8,7 partes de BF_3 -diéterato (48% de BF_3). Se adicionan 300 partes de óxido de propileno en el término de una hora bajo buena agitación, con lo cual se eleva la temperatura hasta 122°. Se destila inmediatamente después de la adición de óxido de propileno, se adiciona todavía 1,4 partes de BF_3 -diéterato (48% de BF_3) y el resto de 48 partes de óxido de propileno se adicionan gota a gota en el término de cinco minutos. A continuación se introducen 219 partes de trietilenotetramina y se procede en forma análoga al ejemplo 1. Resultan 700 partes de una polianinamida amarillo clara, de baja viscosidad, que muestra una tolerancia excelente con la resina A utilizada en el ejemplo 6. Una composición de barniz de una parte de amida y una parte de resina A, no muestra al extenderla ningún empañado de la superficie.

- Este barniz se extiende sobre placas de vidrio así como sobre planchas de aluminio y se endurece uniformemente durante una hora a 120° para formar películas claras, duras al rallado. Las capas endurecidas sobre las placas de vidrio tienen una dureza al péndulo según Persoz de 113 segundos y las capas endurecidas sobre las planchas de aluminio tienen un valor de embutido según Erichsen de 9,0 mm. La composición de barniz extendida, endurece a temperatura ambiente en el término de 24 horas para formar películas secas hasta el polvo.



286742

EJEMPLO 9.

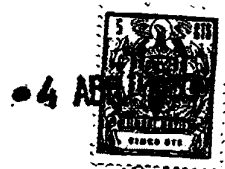
En 100 partes de la resina epóxida fluida a temperatura ambiente utilizada en el ejemplo 6, con un contenido epóxido de 5,3 equivalentes epóxidos por kg (resina A) se disuelven en prueba 1 a temperatura ambiente, 85 partes de la poliaminamida preparada de acuerdo con el ejemplo 1.

En prueba 2 se adicionan en lugar de 85 partes de la poliaminamida, preparada de acuerdo con el ejemplo 1, 75 partes de poliaminamida como agente de endurecimiento, preparada de acuerdo con el ejemplo 2.

Las mezclas de resina de colada endurecibles, así obtenidas, se vierten en tubos de aluminio (40 x 10 x 140 mm) y se endurece durante 24 horas a 40°. Para la determinación de la rotura y resistencia a la tracción se vierte una parte uñterior de las pruebas 1 y 2 en moldes de colada según VSM 77101 y asimismo se endurecen durante 24 horas a 40°.

Las propiedades de ambas pruebas de resina de colada son evidentes en la tabla siguiente:

Prueba	Resistencia a la flexión kg/mm ²	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	Resistencia a la tracción kg/mm ²	Rotura %
1	11	12	6,1	4,3
2	7	18	3,1	17,4



286742

EJEMPLOS 10-25.

Los ejemplos de barnices 10 a 25 indicados en la siguiente tabla, se ensayan similarmente, y se obtienen mediante mezcla de la resina epóxida (resina A) fluida a

5. temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 6, con una dosis calculada de un endurecedor de amina, como se ha descrito anteriormente, con lo cual la proporción se calcula de forma que corresponda por un equivalente epóxido, un equivalente de amina-hidrógeno.

10. Como endurecedores de amina se utilizaron amidas conteniendo grupos de amina, que se obtuvieron al haber reaccionar por una parte el número de moles de trietilenotetramina indicados en la columna (IV), con el número de moles de ácido hidrocarboxílico indicado en la columna (II) (ejemplo n° 10, 12, 14, 16, 18, 20) y por otra parte al hacer reaccionar con el producto de reacción de el número de moles de ácido hidroxicarboxílico indicado en la columna (II) y el número de moles de óxido de propileno indicado en la columna (III) en presencia de BF_3 (ejemplos N°s. 11, 13, 15, 17, 19, 21).

20. Además se utilizaron como endurecedores de amina ulteriores los productos de reacción obtenibles en el mercado bajo las marcas "Versamid 115" y "Versamid 125" de ácidos grasos de plantas insaturados y dimerizados y alquilenopoliaminas alifáticas (ejemplos n°s. 22, 23, 24, 25).

25. Los barnices se prepararon por mezcla sencilla de las dosis de resina epóxida (resina A) indicadas en la columna (VIII) y las dosis de endurecedor de amina indicados en la columna (VII) con lo cual se aplicó además la

30.



286742

mezcla resina-endurecedor con un rodillo de pintar sobre placas de vidrio o láminas de aluminio de forma que el espesor de la película resulta de aproximadamente 75 mu.

- Los puntos de vista ulteriores, como viscosidad, etc., se siguen sin esfuerzo y de las leyendas de las tablas.
- 5.

20074

(1) Ej. No	(2) ácido hidroxicarboxílico		(3) óxido de propleno		(4) trietileno-tetramina		(5) condiciones de reacción	(6) viscosidad del endurecedor de amina ep/25°C	(7) dosis de endurecedor de amina en gr.	(8) dosis de resina epóxida (resina A) en gr.	(9) Aspecto de las mezclas (7) + (8) al extender sobre planchas de aluminio	(10) valor de la embutición según Erichsen en mm. Endurecimiento en planchas de aluminio	(11) Vale la pena
	nombre, fórmula	mol	gr.	mol	gr.	mol							
10	ácido láctico	1	90,0	-	1	146	a	1920	47,25	200	pardeamiento	0,2	1,1
11	<chem>CH3-CH(OH)-COOH</chem>	1	90,0	1	58	146	b	1280	58,8	200	id.	0,6	0,6
12	ácido tartárico	1	150,1	-	2	292	a	39400	44,2	200	id.	0,15	0,9
13	<chem>HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH</chem>	1	150,1	2	116	292	b	5240	55,8	200	id.	1,15	3,3
14	ácido málico	1	134,1	-	2	292	a	8950	42,6	200	id.	0,1	1,1
15	<chem>HOOC-CH(OH)-CH2-COOH</chem>	1	134,1	1	58	292	b	7050	48,4	200	id.	0,4	1,3
16	ácido cítrico	1	210,1	-	2	292	a	6260000	50,2	200	id.	2,15	2,0
17	<chem>HOOC-CH2-C(OH)(OH)-COOH</chem>	1	210,1	1	58	292	b	556000	56,0	200	id.	3,45	0,7
18	ácido salicílico	1	138,1	-	1	146	a	17900	58,0	200	amarillo claro	0,3	4,3
19	<chem>OH-C6H4-COOH</chem>	1	138,1	1	58	146	b	838000	68,4	200	id.	0,15	1,2
20	ácido graso de aceite de ricino	1	298,5	-	1	146	a	16000	98,9	200	amarillo claro fuertemente turbio	7,5	5,8
21	<chem>CH3-(CH2)5-CH(OH)-CH2-OH</chem>	1	298,5	1	58	146	b	2560	100,5	200	amarillo claro limpio	10,0	4,7
22	Versamid 115	-	-	-	-	-	-	850000	200	200	amarillo turbio	10	4,8
23	id.	-	-	-	-	-	-	850000	85,6	200	id.	10	5,0
24	Versamid 125	-	-	-	-	-	-	76200	200	200	id.	8,5	6,9
25	id.	-	-	-	-	-	-	76200	85,6	200	id.	9,5	3,2



286742

Condiciones de la reacción:

- a) calentamiento a 220°C hasta que se destilan 1 o 2 moles respectivamente de H₂O
- b) adición de 0,7% de BF₃ (en forma de BF₃-etileterato 48% de BF₃ al 100%) calculado sobre el ácido hidroxicarboxílico.
5. La reacción con ácido se realiza con óxido de propileno en presencia de 200 partes de toluol, luego se calienta a 220°C y se adiciona al propio tiempo 1 y 2 moles respectivamente de trietilenotetramina, hasta que se destilan respectivamente 1 y 2 moles de H₂O.
- 10.

<u>Leyenda:</u>	<u>Exudación (11):</u>	<u>nota</u>
	sin exudación	1
	exudación regular	2
15.	exudación fuerte	3



286742

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 4183/62 del 5 de abril de 1962 y N° 3292/63 del 15 de marzo de 1963, existiendo en ambas unidad de invención.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevas amidas conteniendo grupos de amina, caracterizado porque en una primera fase se hace reaccionar ácido monocarboxílico alifático con por lo menos 12 átomos de carbono, y que
10. contiene por lo menos un grupo hidróxilo alcohólico, o bien sus ésteres con alcoholes monovalentes o polivalentes, con compuestos monoepóxidos y/o poliepóxidos bajo eterificación por lo menos parcial del o de los grupos hidroxilo alcohólicos del ácido monocarboxílico o sus ésteres, y
15. porque en una segunda fase se hace reaccionar bajo desdoblamiento, ya sea de agua o de alcohol, el producto eterificado obtenido con diaminas o poliaminas alifáticas, que por lo menos contienen dos grupos de amida primaria o secundaria.
20. 2. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de ácidos grasos, conteniendo grupos hidroxilo, y con 12-18 átomos de carbono.
25. 3. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque, como ácido monocarboxílico alifático conteniendo grupos hidroxilo, se utiliza ácido ricinoleico.



286742

4. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque como ester de un ácido monocarboxílico alifático conteniendo grupos hidroxilo, se utiliza aceite de ricino.
5. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1-4, caracterizado, porque como dipoliamina o poliamina, se utiliza una alquilenopoliamina diprimaria.
6. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la eterificación se realiza en la primera fase en presencia de un ácido Lewis.
7. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 6, caracterizado porque, como ácido Lewis, se utiliza trifluoruro de boro o un complejo de trifluoruro de boro y éter.
8. Procedimiento para la preparación de nuevas amidas conteniendo grupos de amina.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 24 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 de abril de 1963.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAMME ISEPN MIRALLES

R.P.