

CASE 5510

316959^{30A}



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER COMPUESTOS EPOXIDOS",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, domiciliada
en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Conocido es el endurecimiento de las resinas epóxicas con aminas, para formar masas de peso molecular elevado, reticuladas e insolubles. Como endurecedores se emplean particularmente la dietilentriamina, la etilendiamina y aminas primarias bifuncionales o trifuncionales semejantes. Estas aminas reaccionan muy rápidamente y desprendiendo intenso calor con las resinas epóxicas, y las mezclas de resina y endurecedor se gelifican ya a los pocos minutos de la preparación, de modo que el empleo práctico, por ejemplo en calidad de re-

5.

10.

POOR
QUALITY



316959

- sinas para colada e de pinturas y barnices, tropiezo con dificultades. Por lo tanto, se han propuesto ya como endurecedores para las resinas epóxicas las aminas terciarias, las cuales suscitan el endurecimiento con menor desprendimiento de calor. Como otras ventajas de las aminas terciarias, cabe citar la duración de uso más prolongada, la menor decoloración en el endurecimiento a temperatura elevada y las escasas cantidades de aminas (a saber, alrededor de 2 a 15%) con que se logra el endurecimiento completo de las resinas epóxicas.
- 5.
- 10.

Sin embargo, los cuerpos de moldeo endurecidos con aminas terciarias sólo poseen por lo general malas propiedades mecánicas (como resistencia a la flexión, resistencia a la flexión por impacto y resistencia al cizallamiento), de modo que hasta hoy las aminas terciarias apenas si han hallado empleo práctico como endurecedores propiamente dichos.

15.

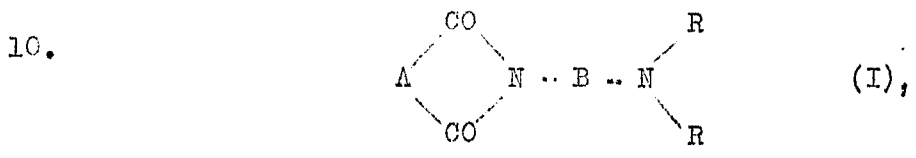
Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que, con el empleo de ciertas aminas terciarias que contienen grupos amínicos, no sólo se consiguen las ventajas mencionadas antes de las aminas terciarias, sino que se obtienen también cuerpos de moldeo de excelentes propiedades mecánicas.

20.



316959

Objeto del invento que aquí se expone es, por consiguiente, un procedimiento para endurecer compuestos epóxidos, dotados de una equivalencia de epóxido mayor de 1, con aminas terciarias como agentes endurecedores, procedimiento que se caracteriza por emplearse en calidad de endurecedores aminas terciarias de la fórmula



15. en que

20. A representa un radical hidrocarburo con 2 átomos de carbono por lo menos, al que están unidos los dos grupos CO por medio de átomos de carbono vecinos, y de preferencia un grupo cicloalquilénico o fenilénico sustituido o insustituido,

B significa un radical alquilénico con 2 átomos de carbono por lo menos, y de preferencia 2 a 6 átomos de carbono, y

25. R significa radicales alílicos inferiores, de preferencia grupos metílicos.



El endurecimiento se efectúa de ordinario a temperaturas de 50 a 220°C, y preferentemente de 80 a 180°C.

5. A los compuestos de la fórmula (I) empleados con forma al invento pertenecen, por ejemplo:

la N-(3-dimetilaminopropil)-ftalimida,

la N-(3-dimetilaminopropil)-tetrahydroftalimida,

la N-(3-dimetilaminopropil)-hexahydroftalimida,

la N-(3-dimetilaminopropil)-dodecenilsuccinimida,

10. la N-(3-diethylaminopropil)-hexahydroftalimida,

la N-(2-diethylaminoetil)-ftalimida,

la N-(6-diethylaminohexil)-hexahydroftalimida,

la N-(4-diethylaminobutil)-hexahydroftalimida,

la N-(2-diethylaminoetil)-hexahydroftalimida,

15. la N-(3-dibutylaminopropil)-hexahydroftalimida,

la N-(2-diethylaminoetil)-hexahydroftalimida,

la N-(2-dimetilaminoetil)-hexahydroftalimida,

la N-(2-dimetilaminoetil)-5-metil-delta⁴-tetrahydroftalimida,



316959

la N-(3-dimetilaminopropil)-3,6-endometilen-delta⁴-
tetrahidroftalimida,

la N-(2-dietilaminoetil)-3,6-endometilen-delta⁴-
tetrahidroftalimida, y

5. la N-(2-dietilaminoetil)-delta⁴-tetrahidroftalimida.

Para el endurecimiento, las aminas de la fórmula (I) se utilizan en las cantidades acostumbradas para las aminas terciarias, o sea de 2 a 25% en peso, aproximadamente, respecto a la resina epóxida utilizada.

10. En una modalidad preferida de realización, las aminas terciarias de la fórmula (I) se emplean en combinación con otros endurecedores para las resinas epóxidas, ya descritos (como los complejos de trifluoruro bórico, las aminas, los anhídridos de ácido, los fenoles, etc.),
15. o con compuestos provistos de grupos hidroxílicos (como los alcoholes monovalentes o polivalentes), que no se usan directamente como endurecedores para las resinas epóxidas. Las materias de agregación, que se pueden designar también como cocatalizadores, se emplean en cantidades de
20. 10 a 50 partes por 10 partes de amina de la fórmula (I). Teniendo en cuenta esta proporción cuantitativa, se trata inequívocamente de materias de agregación para el endurecedor



de la fórmula (I), conforme a este invento, propiamente dicho y no, por ejemplo, del conocido empleo de aminas terciarias como aceleradores en el conocido endurecimiento de las resinas epóxicas por medio de anhídridos, en el cual se utiliza de ordinario 0,01 a 2,5% en peso de amina terciaria (respecto al anhídrido).

- Una modalidad particular de realización del procedimiento consiste en que, mediante el empleo de una mezcla de una amina de la fórmula (I) con un complejo
10. de trifluoruro bórico-amina en proporción cuantitativa tal que ninguno de los dos componentes por si solo basta para el endurecimiento completo de la resina epóxida, se prepara a temperaturas de 50 a 130° un precondensado que puede ser endurecido por completo utilizando mayores
 15. temperaturas (de preferencia, de 150 a 200°). Los precondensados de este índole son almacenables por más de 1000 horas a la temperatura ambiente, muestran, según la resina epóxida empleada, puntos de fusión de 50 a 120° y, en combinación con materias de relleno, y más ventajosamente actuando por el procedimiento de la sinterización en turbulencia, pueden usarse para la preparación de recubrimientos elásticos de buena resistencia a los productos químicos. Las adhesiones de metales endurecidos en caliente manifiestan grandes resistencias al cizallamiento.
 - 20.



- La citada combinación de complejos de trifluoruro bórico-amina con las aminas terciarias de la fórmula (I) permite la preparación, por ejemplo, de cuerpos de moldeo o recubrimientos protectores endurecidos, con propiedades que no se lograrían con ninguno de los componentes individuales por sí solo. Sobre todo, la flexibilidad de los recubrimientos protectores puede ser varias veces mayor que con la amina terciaria sola o el complejo de trifluoruro bórico-amina solo.
- 5.
10. Objeto del invento que aquí se expone son también, por lo tanto, mezclas endurecibles que contienen: 1) un compuesto epóxido con una equivalencia epoxilica mayor de 1, y 2) una amina terciaria de la fórmula (I); y asimismo los precondensados endurecibles que se obtienen si el endurecimiento se efectúa en dos etapas, endureciendo parcialmente a 60-120° las citadas mezclas endurecibles. Los compuestos epoxidos con una equivalencia epoxilica mayor de 1 que se hallan en las mezclas endurecibles de este invento contienen, respecto al peso molecular medio, \bar{x} grupos epoxidos (\bar{x} significa aquí un número entero o quebrado mayor de 1).
- 15.
- 20.
25. Con los métodos usuales para la preparación de compuestos poliepoxidos se obtienen en general, como es sabido, mezclas técnicas de compuestos con pesos moleculares que difieren entre sí, y estas mezclas contienen además una porción



316959

de compuestos cuyos grupos epóxicos terminales están par-
cialmente hidrolizados. El valor, determinado analítica-
mente, para la equivalencia epoxídica de tales mezclas
técnicas no necesita por lo tanto ser un número entero
5. por valor de 2 a lo menos; pero en todo caso ha de ser
mayor de 1,0.

Como compuestos epóxicos del tipo que acaba de
definirse entran en consideración, por ejemplo:

10. .. poliepóxicos alicíclicos, como el dióxido de vi-
nilciclohexeno, el dióxido de limoneno, el dióxido
de díciclopentadieno, el éter bis(3,4-epoxitetra-
hidrodiciclopentadien-6-ilico) de etilenglicol, el
éter(3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadien-6-il)-
15. glicídilico, polibutadienos epoxidados o copolime-
rizados del butadieno con compuestos insaturados
etilénicamente, como el estireno o el acetato de
vinilo; compuestos con dos radicales epoxiciclohexi-
licos, como el dietilenglicol-bis-(3,4-epoxiciclo-
hexan-carboxilato), el bis-3,4-(epoxiciclohexilme-
20. til)-succinato, el 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetil-
-3,4-epoxi-metilciclohexan-carboxilato y el 3,4-
-epoxihexahidrobenzal-3,5-epoxiciclohexan-1,1-
-dimetanol.

25. Entran además en consideración los ésteres po-
liglicídilicos como los que son asequibles por reacción



30

= 9 =

316959

de un ácido dicarboxílico con epiclorohidrina o diclorohidrina en presencia de álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido succínico o el ácido adípico, y en particular de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido ftálico o el ácido tereftálico. Merecen mención, por ejemplo, el ftalato de diglicidilo y el ftalato de diglicidilo.

Se emplean con preferencia éteres poliglicéricos como los que son asequibles por eterificación de un alcohol bivalente o polivalente o de un diénol o polifenol con epiclorohidrina o diclorohidrina, en presencia de álcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,4-butilenglicol, el 1,5-pentanólicol, el 1,6-hexanólicol, el 2,4,6-hexantriol y la glicerina, y en particular de difenoles o polifenoles, como la resorcina, la pirocatequina, la hidroquinona, la 1,4-dihidroxinaftalina, los productos de fenol-formaldehído del tipo de los resoles o los novolacas, el bis-(p-hidroxifenil)-metano, el bis-(p-hidroxifenil)-metilfenilmetano, el bis-(p-hidroxifenil)-tolilmetano, el 4,4'-dihidroxidifenilo, la bis-(p-hidroxifenil)-sulfona y en particular el bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano.

Son particularmente aptas las resinas epóxicas

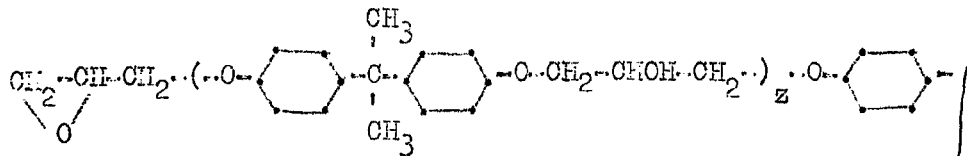


316959

316959

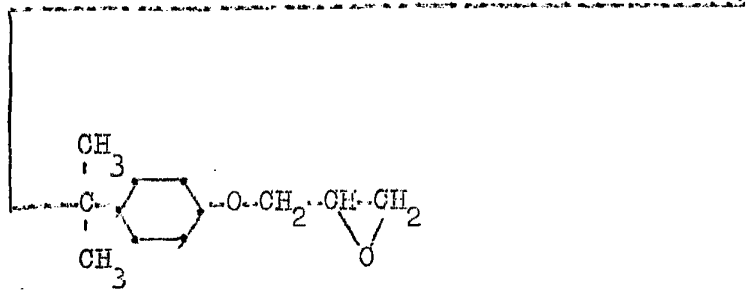
flúidas a la temperatura ambiente, por ejemplo las de bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano (bisfenol A) que tienen un contenido epoxídico de 3,8 a 5,8 equivalentes de epóxido por kg. Tales resinas epoxidas corresponden por ejemplo a la fórmula media

5.



10.

15.



20.

donde z significa un número pequeño, entero o quebrado, por valor de 0 a 2.

Pueden emplearse asimismo mezclas de dos o más de las resinas epoxidas que se han indicado antes.

25.

Las mezclas endurecibles de este invento pueden contener además plastificantes apropiados, como el ftalato de dibutilo, el ftalato de dioctilo o el fosfato



316959

de tricresilo, diluentes inertes o los llamados diluente-
tes activos, como en particular los monoepóxidos, como
glúcido de butilo o glúcido de cresilo.

Como materias de agregación o catalizadores

5. pueden emplearse en las mezclas endurecibles de este
invento, como ya se ha dicho, los endurecedores usuales
para las resinas epóxicas, de los cuales cabe citar a
título de ejemplos: aminas, como las aminas alifáticas y
aromáticas, primarias y secundarias, por ejemplo mono-
10. butilamina y dibutilamina, anilina, N-metil-anilina, N-
fenil-etilamina, bis(4-aminofenil)metano, bis(2-metil-4-
-aminofenil)metano, bis(4-aminofenil)sulfona, difenilamina,
p-clorofenilina, etilendiamina, N-hidroxi-etil-etilen-
-diamina, N,N-etilendi-etilendiamina, tetra(hidroxi-etil)-
15. dietilentriammina, dietilentriammina, trietilentetramina,
di-etilamina, piperidina, piperocina, polímeros de amino-
estirenos, anhídridos de ácidos carboxílicos polibásicos,
por ejemplo anhídrido de ácido itálico, anhídrido de
ácido metilendimetilentetrahidroftálico, anhídrido de
20. ácido difenil-succínico, anhídrido de ácido hexahidroftá-
lico, anhídrido de ácido hexaclorodimetilentetrahidroftá-
lico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, an-
hídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido succínico, dian-
hídrido de ácido pironftálico o sus mezclas; fenoles monovalen-
25. tes y polivalentes, por ejemplo fenol, orto-cresol, meta-
-cresol y para-cresol, resorcina, hidroquinona, 2,2-bis(4'-



- hidroxifenil)propano y trifluoruro de boro y sus complejos, en particular con compuestos orgánicos, por ejemplo los complejos de trifluoruro de boro con éter dietílico, anisol, monometilamina, monoetilamina, dimetilamina o bencilamina.
5. Otros cocatalizadores son alcoholes monovalentes o polivalentes, como butanol, etilenglicol, glicerina o manita, fosfitos de triarilo, como el fosfito de trifenilo o el fosfito de tri(p-tolilo), y ésteres de ácido titánico, como el titanato de tetrabutilo. Pueden agregarse también simultáneamente varios de dichos cocatalizadores.
- 10.

- Por otra parte, las mezclas endurecibles de este invento pueden combinarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de relleno, pigmentos, colorantes, materias incombustibilizantes, agentes de desmoldeo, etc. En concepto de agentes extensores y de relleno pueden emplearse, por ejemplo, asfalto, bitumen, fibras de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolín, colomita molida, dióxido de silicio coloidal de gran superficie específica (AEROSIL) o polvo metálico, como polvo de aluminio.
- 15.
- 20.

- Las mezclas endurecibles pueden servir, sin relleno o en estado de relleno, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como resinas para laminación, polvos para sinterización por turbulencia, pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas para colada,
- 25.



masas para moldeo, masas para entender y espatular, masas para revestimiento de suelos, masas de embutición y aislamiento para la electrotécnica, adhesivos, etc., lo mismo que para la preparación de productos de esta índole.

En los ejemplos que siguen, las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1.

10. Se mezclaron a la temperatura ambiente 100,0 g de ARALDIT^R CY 250 (marca registrada de Ciba A.-G. para una resina epóxida con un contenido epoxídico de 5,2 equivalentes de epóxido por kg, líquida a la temperatura ambiente y preparada por condensación de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano con epiclorohidrina en presencia de álcali) y 10,0 g de H-(3-dimetilaminopropil)-ftalimida, se coló la mezcla en moldes al cabo de una hora y se la endureció durante 6 horas a 100°.

En las probetas se obtuvieron los siguientes resultados de ensayo:

| | | |
|-----|--|-----------------------------|
| | flexión (VSM) | > 16,6 mm |
| 20. | resistencia a la flexión (VSM) | + 11,0 kg/mm ² |
| | resistencia a la flexión por impacto (VSM) | > 24,9 cmkg/cm ² |



316959

estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN)

63e

+ En tres de cuatro mezclas no hubo ninguna rotura en la flexión máxima.

5. EJEMPLO 2.

Se agitaron a 63e, durante 10 minutos, 10,0 g de la resina epóxida mencionada en el ejemplo 1 y 5,0 g de N-(3-dimetilamino-propil)-tetrahidroftalimida y, después de una hora de almacenamiento en un ambiente de 20e, se coló la mezcla en moldes y se la endureció a 100e durante 6 horas.

Flexión (VSM) 16,7 mm

resistencia a la flexión (VSM) 11,3 kg/mm²

resistencia a la flexión por impacto (VSM) > 24,6 cmkg/cm²

15. estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN)

66e

EJEMPLO 3.

Se mezclaron a la temperatura ambiente 100 g de la resina epóxida líquida citada en el ejemplo 1 y 7,5 g de N-(3-dimetilaminopropil)-hexahidroftalimida y, después de una hora de reposo, se coló la mezcla en

20.



moldes. Luego se endureció a 100° durante 6 horas.

- Flexión (VSM) 15,7 mm
- resistencia a la flexión (VSM) 11,9 kg/mm²
- 5. resistencia a la flexión por impacto (VSI) > 24,8 cmkg/cm²
- estabilidad mecánica de la forma en la caliente, según Martens (DIN) 70%

EJEMPLO 4.

10.

Se mezclaron a la temperatura ambiente 100 g de la resina epóxida líquida citada en el ejemplo 1 y 10 g de N-(3-dimetilaminopropil)-hexahidrotalimida y, después de una hora de reposo, se coló la mezcla en moldes. Luego se endureció a 100° durante 6 horas.

15.

- Flexión (VSM) 18,0 mm
- resistencia a la flexión (VSM) 11,3 kg/mm²
- 20. resistencia a la flexión por impacto (VSI) > 25,8 cmkg/cm²
- estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN) 58%



316959

EJEMPLO 5.

Se mezclaron a la temperatura ambiente 100 g de la resina epóxida líquida citada en el ejemplo 1 y 5,0 g de N-(3-dimetilaminopropil)-hexahidrotalimida y, después de una hora de reposo, se coló la mezcla en moldes. Luego se endureció a 80° durante 6 horas.

- | | | |
|-----|--|-----------------------------|
| 5. | Flexión (VSL) | 12,7 mm |
| | resistencia a la flexión (VSL) | 12,5 kg/mm ² |
| 10. | resistencia a la flexión por impacto (VSL) | > 19,2 cmkg/cm ² |
| | estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens (DIN) | 68s |

EJEMPLO 6.

Se mezclaron a la temperatura ambiente 100 g de la resina epóxida líquida citada en el ejemplo 1 y 5,0 g de N-(3-dimetilaminopropil)-dodecenilsuccinimida y, después de una hora de reposo a la temperatura ambiente, se coló la mezcla en moldes. Luego se endureció a 100° durante 6 horas.

- | | | |
|-----|--|---------------------------|
| 20. | flexión (VSM) | 13,4 mm |
| | resistencia a la flexión (VSM) | 11,8 kg/mm ² |
| | resistencia a la flexión por impacto (VSM) | 24,4 cmkg/cm ² |



316959

estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN)

56c

EJEMPLO 7.

a) Preparación del endurecedor:

5. Se disolvieron, por calentamiento a 95° y con agitación, 10,0 g de complejo de trifluoruro bórico-monocetilamina en 50,0 g de N-(3-dimetilaminopropil)-hexahidrotalimida y se clarificó la solución filtrándola.

b) Preparación de los cuerpos de moldeo:

10.

Se mezclaron a la temperatura ambiente 100,0 g de la resina epóxida líquida a la temperatura ambiente que se ha citado en el ejemplo 1 y 7,5 g del endurecedor preparado según a) y después de una hora de reposo, se coló la mezcla en moldes. Luego se endureció durante una hora a 100° e inmediatamente después durante 1 hora a 200°.

15.

flexión (VSM) 13,9 mm

20.

resistencia a la flexión (VSM) 13,6 kg/mm²

resistencia a la flexión por impacto (VSM) > 24,7 cmkg/cm²

estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN)

65c



316959

EJEMPLO 6.

a) Preparación del endurecedor:

- Se disolvieron 238 g de N-(3-dimetilaminopropil)-hexahidroftalimida (1,01 mol) en 1000 cc de tolueno
5. y, refrigerando con hielo, se introdujeron en el curso de 30 minutos 70,5 g (1,04 moles) de trifluoruro bórico. Al cabo de una hora de reposo a la temperatura ambiente, se separó por succión el precipitado cristalino, se le lavó con 300 cc de éter absoluto y se le secó durante
10. 6 horas a 50° y 20 Torr. El complejo de trifluoruro bórico obtenido presentó un punto de fusión de 110-116°. El rendimiento fue de 290,7 g (95,0% del teórico).

- 100,0 g de este complejo de trifluoruro bórico se disolvieron, por calentamiento a 90°, en 400 g de N-(3-dimetilaminopropil)-hexahidroftalimida y, después del enfriamiento, se clarificaron por filtración. Esta solución resultó estable sólo por pocos días; luego el complejo de trifluoruro bórico volvió a precipitarse en forma cristalina.

20. b) Preparación de los cuerpos de molde:

Se mezclaron a la temperatura ambiente 100,0 g de la resina epóxida líquida a la temperatura ambiente que se ha citado en el ejemplo 1 y 7,5 g del endurecedor preparado según a) y, después de una hora de reposo,

316959



se coló la mezcla en moldes. Luego se endureció durante 1 hora a 100° e inmediatamente después 1 hora a 200°.

| | |
|--|-----------------------------|
| Flexión (VSE) | 13,1 mm |
| resistencia a la flexión (VSE) | 12,5 kg/mm ² |
| 5. resistencia a la flexión por impacto (VSE) | > 21,7 cmkg/cm ² |
| estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens (20) | 68% |

EJEMPLO 9.

10. a) Preparación del endurecedor:

Mediante calentamiento a 130°, se disolvieron 30,0 g de 4,4'-diaminodifenilsulfona en 70,0 g de N-(3-dimetilaminopropil)-hexahidroftalimida. Con el enfriamiento, el caso de breve tiempo volvió a cristalizar parcialmente de esta solución 4,4'-diaminodifenilsulfona. Para la preparación de las probetas se empleó una solución todavía líquida.

15.

b) Preparación de los cuerpos de molde:

20.

Se mezclaron a la temperatura ambiente 100,0 g de la resina epóxida, líquida a la temperatura ambiente, que se ha citado en el ejemplo 1 y 10,0 g del endurecedor preparado según a), y después de un breve reposo, se coló la solución en moldes. Luego se endureció a 100° durante 6 horas.



316959

| | | |
|----|--|-----------------------------|
| | Flexión (VSM) | 13,4 mm |
| | resistencia a la flexión (VSM) | 12,9 kg/mm ² |
| | resistencia a la flexión por impacto (VSM) | > 24,0 cmkg/cm ² |
| 5. | estabilidad de la forma en caliente, según Mertens (DIN) | 73° |

EJEMPLO 10.

10. Se mezclaron a la temperatura ambiente 100,0 g de la resina epóxida empleada en el ejemplo 1 y 10,0 g de N-(3-dimetilamino-propil)-hexahidroftalimida. Con esta mezcla se pegaron a 150°, en un período de 30 minutos, chapas de aluminio desengrasadas y pulidas, del tamaño 170 x 25 x 1,5 mm, que se expenden con la marca registrada "ANTICORODAL B", dejando 10 mm de solapadura. En la adhesión se midió una resistencia al cizallamiento de 15. 2,60 kg/mm².

EJEMPLO 11.

20. Se mezclaron a la temperatura ambiente 100 g de ARALDIT[®] (R) 250 con una de las aminas terciarias que se indican a continuación, en concepto de endurecedor, y se endureció a 100° durante 6 horas. Luego se determinó la resistencia de las probetas a la flexión por impacto. Los resultados obtenidos con las aminas 25.



304
316959

terciarias N-(3-dimetilaminopropil)-hexahidroftalimida (A), pentametil-dicetilentriamina (B) y N,N-dimetilamino-ciclohexano (C) están resumido en la tabla 1.

T A B L A I

5.

| nº de ensayo | Endurecedor (1) | Moles de amino-nitrógeno por mol de epóxido | Resistencia a la flexión por impacto (VSM) en cmkg/cm ² | |
|--------------|-----------------|---|--|--------|
| 10. | 1 | 7,5 g A | 0,06 | > 24,8 |
| | 2 | 2,0 g B | 0,07 | 8,8 |
| | 3 | 5,0 g C | 0,07 | 7,9 |

15.

(1) Gracos de endurecedor por 100 g de ARALDIT^R GY 250.

EJEMPLO 12.

20.

En una anasadora, se mezclaron bien, a 100°, 30 g de éter diglicídico de polipropilenglicol de peso molecular 1025, 50 g de dióxido de titanio (rutilo) 520 g de ARALDIT^R 6071 (1), 550 g de ARALDIT^R 6084 (2) y 50 g de AEROSIL^R (3) y en el curso de 2 a 3

316959

80



- minutos se deslicieron en la mezcla, por agitación, 50 g de N-(3-diacetilaminopropil)-hexahidrotalimida y 20 g de "Curing Agent 1040" (complejo de trifluoruro de boro-amina de la Anchor. Che. Corp.). Inmediatamente se extendió la mezcla sobre una hoja de polietileno, en capa de 5 a 10 mm. Después del enfriamiento se desmenuzó la masa friable, se la molió en un molino de pitones y se la cribó hasta un tamaño granular inferior a 150 micras.
- 5.
10. Con este polvo se recubrieron, por el procedimiento de sinterización en turbulencia, chapas de hierro desengrasadas y calentadas previamente a 130°. El endurecimiento se efectuó en el curso de 45 minutos, a 180°. En los recubrimientos se hallaron, para espesores de capa de 200 a 300 micras, un valor de ahondamiento Frichsen (DIN 53 156) superior a 9 mm y un ahondamiento por impacto sobre el revestimiento de 90 cm/2kg. El ahondamiento por impacto se realizó con el aparato comprobador de percusión de Niesen, que se describe en la obra del Dr. Félix Wolborn "Procedimientos físicos y técnicos de examen para barnices y sus materias primas", 1953, volumen II, página 642.
- 15.
- 20.
25. (1) ARALDIT[®] 6071 es una marca registrada de CIBA A.-G., para una resina epóxida a base de bisfenol A y epiclorhidrina, con un punto de reblandecimiento según Kofler de 50° y un contenido epoxídico de 2,1 moles de grupos epóxidos por kg.



316959

(2) ARALDIT[®] 6084 es una marca registrada de CIBA A.-G., para una resina epóxida como la de (1), pero con un punto de reblandecimiento según Kofler de 75° y un contenido de epóxido de 1,1 moles por kg.

5. (3) AEROSIL[®] es una marca registrada de DEGUSSA para un dióxido de silicio finamente dividido y de gran superficie interna.

EjemPlo ... 13.

10. En una mezcla de 30 g de éter diglicidílico de polipropilenglicol de peso molecular 1025, 50 g de dióxido de titanio (rutilo), 520 g de ARALDIT[®] 6071, 550 g de ARALDIT[®] 6084 y 50 g de AEROSIL[®] se deslieron por agitación, a 100°, 50 g de N-(3-dimetilaminopropil)-hexa-hidroftalámina y 5 g de complejo de trifluoruro bórico-monoetilamina, en un período de 3 minutos, y luego se coló la fusión, en capa delgada, sobre una hoja de polietileno. El precondensado así obtenido tenía, después del enfriamiento, un punto de reblandecimiento según Kofler de 95°.
20. Los trozos de resina, friables, se desmenuzaron, se molieron en un molino de pitones y se cribaron hasta un tamaño granular inferior a 150 micras. Con este polvo se recubrieron, por el procedimiento de sinterización en turbulencia o con ayuda de una pistola elec-



trostática recubierta de polvo, chapas de hierro desengrasadas y precalentadas a 180° y se endureció el recubrimiento por calentamiento consecutivo a 180° durante 45 minutos. El recubrimiento resultó muy flexible y resistente al impacto. Para el espesor de capa de 200 a 300 micras se midió un valor de abondamiento Frichsen (DIN 53 156) de más de 9 mm y un ahondamiento por impacto en el revestimiento de 75 cm/2kg.

- 5.

EJEMPLO 14.

- 10. Se preparó un polvo de sinterización por turbulencia procediendo exactamente como en el ejemplo 13, pero empleando como endurecedor sólo 50 g de N-(3-dimetilaminopropil)-hexahidrotalimida.

- 15. En las placas de ensayo, preparadas del mismo modo, se midió un ahondamiento al impacto de 10 cm/kg solamente.

EJEMPLO 15.

- 20. Se preparó un polvo de sinterización por turbulencia procediendo exactamente como en el ejemplo 13, pero empleando como endurecedor sólo 50 g de complejo de trifluoruro bórico-monoetilamina.

En las placas de ensayo, preparadas de la misma manera, se midió un ahondamiento por impacto de 60 cm/kg solamente. La comparación de los ejemplos 13, 14 y 15 mues-

= 25 =

30



316959

tran claramente la acción sinérgica de los aditivos de
complejos de trifluoruro bórico-amina, empleados con-
forme al invento, a los compuestos de la fórmula (I).



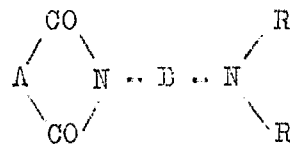
316959

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 11 376/64 del 31 de Agosto de 1964:

- 1. Procedimiento para endurecer compuestos epóxi-
5. dos, dotados de una equivalencia epoxídica mayor de 1, con aminas terciarias como agentes de endurecimiento, que se caracteriza por emplearse como endurecedor aminas terciarias de la fórmula

10.



15.

donde

A representa un radical hidrocarburo con 2 átomos de carbono por lo menos, al que los dos grupos



- CO están ligados por medio de átomos de carbono vecinos; y de preferencia un grupo cicloalkilénico o fenilénico sustituido o insustituido;
5. B significa un radical alquilénico con 2 átomos de carbono por lo menos y, de preferencia, 2 a 6 átomos de carbono; y
- R significa un radical alifático inferior, de preferencia un grupo metílico.
10. 2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse el endurecimiento en presencia de endurecedores conocidos para las resinas epóxicas, como complejos de trifluoruro bórico, aminas primarias o secundarias, anhídridos de ácidos carboxílicos polibásicos o fenoles monovalentes o polivalentes, como cocatalizador.
3. Procedimiento como se define en la reivindicación 2, caracterizado por emplearse como cocatalizador complejos de trifluoruro bórico-amina.
20. 4. Procedimiento como se define en la reivindicación 3, caracterizado por emplearse como cocatalizador un compuesto de trifluoruro bórico-monoetilamina.
5. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por efectuarse el endurecimiento a 50-220° y, de preferencia, a 80-180°.
- 25.



316959

5. 6. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por efectuarse el endurecimiento en dos etapas, preparándose primeramente un precondensado a temperaturas bajas, preferentemente a 60-120º, y procediendo a continuación, eventualmente después de almacenamiento prolongado, al endurecimiento completo por calentamiento a temperaturas altas, preferentemente a 120-220º.

10. 7. Procedimiento para endurecer compuestos epóxicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 28 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 30 de Agosto de 1965

p.a.

JAIME ISERN

D. P.