

328803



328803

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS ENDURECIBLES", a fa-
vor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BA-
SILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que a temperatura elevada las resinas epóxicas se enaurecen con la dicianidamida, formando productos de peso molecular elevado reticulados e insolubles. Los productos endurecidos se distinguen por propiedades generalmente buenas, pero sobre todo por extraordinaria firmeza de adhesión a los metales y a muchos materiales. Sin embargo, para la gelificación y el endurecimiento se necesitan períodos de tiempo prolongados, a 140°C por lo menos. Con grandes cantidades se presenta casi siempre a temperaturas de endurecimiento superiores a 140°C una intensa reacción exotérmica, acompañada de descom-

5.

10.

320003



- posición parcial. Las adiciones usuales (por ejemplo, de aminas terciarias), que en el endurecimiento de resinas epóxicas con anhidridos de ácido policarboxílico ocasionan una intensa aceleración de la gelificación y el endurecimiento, con la diciandiamida sólo producen una ligera aceleración. Añadiendo mayores cantidades de acelerador puede ciertamente abreviarse el tiempo de endurecimiento, pero se pierde del todo o en alto grado la estabilidad de almacenamiento de tales combinaciones. En la mayoría de los casos, la diciandiamida se introduce como endurecedor para las resinas epóxicas precisamente a causa de la buena estabilidad en almacenamiento. Ahora se ha descubierto que las desventajas expuestas pueden evitarse si para el endurecimiento de resinas epóxicas con diciandiamida se emplean como acelerador alcoholatos alcalinos o alcalinometálicos. Como agente endurecedor puede emplearse, en lugar de la diciandiamida, también otra cianamida oligómera, como la melamina.

Objeto del invento que aquí se expone son por lo tanto mezclas endurecibles aptas para preparar recubrimientos, cuerpos de fundición y cuerpos de moldeo, como materias adhesivas y como material de capa intermedia y que se caracterizan por contener:

- a) un compuesto epóxido con una equivalencia de epóxido mayor de 1,
- b) una cianamida oligómera, como de preferencia la diciandiamida o la melamina, en calidad de agente endurecedor, y
- c) un alcoholato de un metal alcalino o alcalinotérreo, en calidad de acelerador del endurecimiento.

= 3 =



328803

Como aceleradores del endurecimiento son particularmente aptos los alcoholatos de litio, sodio, potasio, estroncio y bario.

Los alcoholatos pueden derivarse de alcoholes

5. monovalentes, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, butanol terciario, 2-etilhexanol, isooctanol, tridecanol, alcohol láurico, alcohol estearílico o alcohol oleílico. Pero se emplean con preferencia los alcoholatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo que se derivan
10. de alcoholes polivalentes o de alcanolaminas.

En calidad de polialcoholes, de los que se deriva la primera clase preferida de alcoholatos, cabe citar, a título de ejemplo:

- el etilenglicol,
15. el dietilenglicol,
- el trietilenglicol,
- los polietilenglicoles,
- el propilenglicol-1,2,
- el propilenglicol-1,3,
- los polipropilenglicoles,
20. el butandiol-1,4,
- el 2-metilpentandiol-2,4,
- el pentandiol-1,5,
- el hexandiol-1,6,

328803



- el 12,13-tetracosandiol,
- la glicerina,
- el trimetiloletoano,
- el trimetilolpropano,
- 5. el butantriol-(1,2,4),
- el 1,2,6-hexantriol,
- el 3-hidroxiometil-2,4-dihidroxi-pentano,
- la sorbita,
- la quinina y
- 10. la quinosita.

En calidad de N-alcanolamidas, de las que se deriva la segunda clase preferida de alcoholatos, cabe citar, a título de ejemplo:

- la monoetanolamina,
- 15. la dietanolamina,
- la trietanolamina,
- el 2-aminopropanol,
- el 3-aminopropanol,
- el 1,3-diamino-2-propanol;

= 5 =

328803



- las N-hidrociálkilalkilénpoliaminas, como por ejemplo
- la N-hidroxietilétiléndiamina,
- la N-hidroxietil-pentametiléndiamina,
- la N-hidroxipropiltetrametiléndiamina,
5. la N-hidroxietildietiléntriamina,
- la N,N-di-[hidroxietil]-dietiléntriamina,
- la N,N"-di-[hidroxietil]-dietiléntriamina,
- la N-hidroxipropil-dietiléntriamina,
- la N,N-di-[hidroxipropil]-dietiléntriamina,
10. la N,N"-di-[hidroxipropil]-dietiléntriamina,
- la N,N,N"-tri-[hidroxipropil]-trietiléntetramina,
- la N-hidroxietilpropiléndiamina,
- la N-hidroxipropil-propiléndiamina,
- la N-hidroxietil-dipropiléntriamina,
15. la N,N-di-[hidroxietil]-dipropiléntriamina,
- la N,N,N'-tri-[hidroxietil]-trietiléntetramina,
- las N-aril-alcanolaminas, como por ejemplo
- la N-fenil-dietanolamina,
- la N,N-metil-feniletanolamina,
20. la N-fenil-di-2-propanolamina,

328803



- la N-m-tolil-dietanolamina,
- la N-o-tolildietanolamina,
- la bis(p-dietanolanilino)cetona,
- la metilen-bis(p-dietanolanilina),
- 5. la N,N',N'-tetraetanobencidina,
- la isopropiliden-bis(p-dietanolanilina),
- la metilen-bis(p-N-metiletanolanilina),
- el éter bis(p-dietanolanilínico) y
- la bis(p-dietanolanilino)sulfona.

- 10. También pueden emplearse mezclas de alcoholatos, como por ejemplo mezclas de alcoholatos de polialcoholes y de alcanolaminas. Asimismo se logran buenos resultados si se utiliza como acelerador una mezcla que, además de un alcoholato de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, contenga un polialcohol y/o una alcanolamina.
- 15.

Los alcoholatos empleados como acelerador pueden prepararse de manera conocida por disolución de los metales alcalinos o alcalinotérreos en uno de los alcoholes enumerados antes o en una mezcla de tales alcoholes. Ciertos alcoholatos pueden prepararse también cómodamente haciendo reaccionar el alcohol (como, en particular, un polialcohol) o una N-alcanolamina con un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, con destilación del agua.

20.

= 7 =

7



328803

Los compuestos epóxidos con una equivalencia de epóxido mayor de 1 incluidos en las mezclas endurecibles de este invento contienen, calculado respecto al peso molecular medio, \underline{x} grupos de epóxido, siendo \underline{x} un número entero o fraccionario mayor de 1.

Con los métodos ordinarios para la preparación de compuestos poliepóxidos se obtienen en general, como es sabido, mezclas técnicas de compuestos con pesos moleculares diferentes entre sí, las cuales contienen además una proporción de compuestos cuyos grupos epóxidos terminales están parcialmente hidrolizados. El valor, determinado analíticamente, para la equivalencia de epóxido de tales mezclas técnicas no necesita por lo tanto ser un número entero por valor de 2 a lo menos, pero en todo caso debe ser mayor de 1,0.

Como compuestos epóxidos del tipo que se ha definido antes entran por ejemplo en consideración:

- los poliepóxidos alicíclicos como

el dióxido de vinilciclohexeno,

el dióxido de limoneno,

el éter etilenglicol-bis(3,4-epoxitetrahidrodiclopentadien-8-ílico) y

el éter (3,4-epoxitetrahidrodiclopentadien-8-íl)-glicídílico,

328803



- los polibutadienos epoxidados o los copolimerizados del butadieno con compuestos insaturados etilénicamente, como el estireno o el acetato de vinilo;

- los compuestos son dos radicales epoxiciclohexílicos,

5. como

el bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) de dietilenglicol,

el succinato de bis-3,4-epoxiciclohexilmetilo,

el carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilme-

10.

til-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano, y

el 3,4-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-

-1,1-dimetanol.

Entran además en consideración los ésteres poliglicídicos como los que son asequibles por reacción de un

15.

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. Ca-

20.

be citar a título de ejemplo el adipato de diglicidilo y el ftalato de diglicidilo.

Asimismo entran en consideración los compuestos poliepóxidos básicos como los que se obtienen por reacción de diaminas alifáticas o aromáticas primarias o secundarias, como

25.

la anilina, la toluidina, el 4,4'-diaminodifenilmetano, el 4,4'-di-(mono-metilamino)-difenilmetano o la 4,4'-diaminodifenilsulfona, con epiclorohidrina, en presencia de álcali.

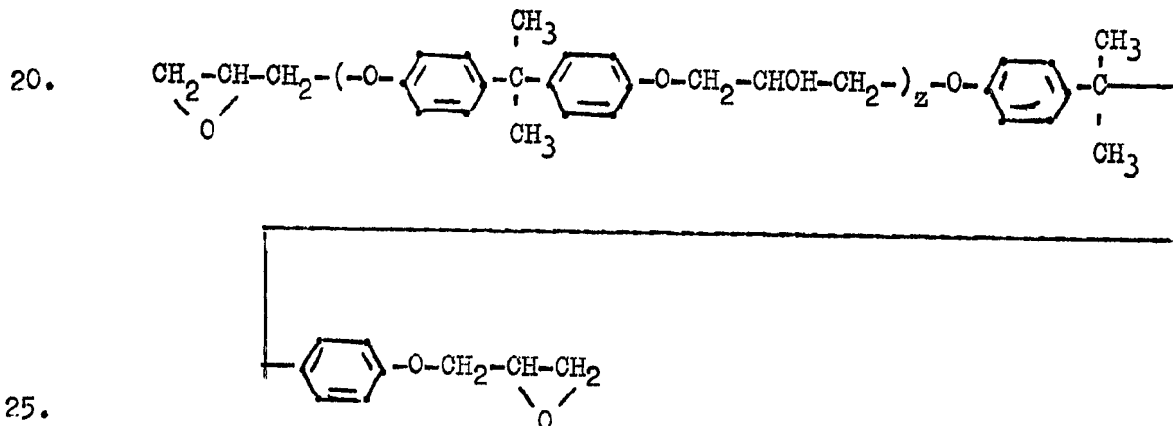
328803



Se emplean con preferencia éteres poliglicídicos como los que son asequibles por eterificación de un alcohol, difenol o polifenol, bivalente o polivalente, con epíclorohidrina o diclorohidrina, en presencia de álcali.

5. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,4-butandiol, el 1,5-pentandiol, el 1,6-hexandiol, el 2,4,6-hexantriol y la glicerina, y el particular de difenoles o polifenoles, como la resorcina, la pirocatequina, la hidroquinona, la 1,4-dihidroxinaftalina, los productos de condensación de fenol-formaldehído del tipo de los resoles o las 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 especial, el bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano.
- 10.
- 15.

Merecen mención especial los éteres poliglicídicos del bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano (bisfenol A), que corresponden a la fórmula media



328803



en la que

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

5. Pueden emplearse también mezclas de 2 o más de las resinas epóxicas que se han expuesto.

10. Las mezclas endurecibles de este invento pueden contener además plastificantes apropiados, como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo o fosfato de tricresilo, diluentes inertes o los llamados diluentes activos, como en particular los monoepóxidos, por ejemplo butilglicida o cresilglicida.

15. Asimismo, las mezclas endurecibles de este invento pueden tratarse en cualquier fase antes del endurecimiento con otros aditivos usuales, como cargas de relleno, colorantes, pigmentos, materias incombustibilizantes, desmoldadores, etc. En calidad de agentes extensores o rellenos pueden emplearse, por ejemplo, asfalto, bitumen, fibras de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolín, dolomita molida, dióxido silícico coloidal de gran superficie específica (AEROSIL) o polvo metálico, como polvo de aluminio.

20. Las mezclas endurecibles de este invento, en estado relleno o sin rellenar, y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, pueden servir de resinas para laminación, pinturas, barnices, polvo sinterizado, resinas para inmersión, resinas de fundición, masas de moldeo, masas de obturación y para espatular, masas para el revestimiento del suelo, 25. masas de empotramiento y aislamiento para la industria eléctri-

323803



ca, adhesivos y similares, así como para la preparación de tales productos.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

5.

Para la preparación de las mezclas endurecibles que se describen en los ejemplos se emplearon los alcoholatos que se exponen a continuación:

Alcoholato I

10.

En atmósfera de nitrógeno, primeramente a la temperatura ambiente y luego a una temperatura interna creciente hasta unos 180°, se añaden en trozos pequeños 3,4 g (0,15 moles) de sodio metálico a 65 g (0,5 moles) de alcohol n-octílico. El producto contiene 2,14 equivalentes de sodio

15.

por kg.

Alcoholato II

En un aparato agitador provisto de tubo de admisión de nitrógeno, termómetro interno y columna Vigreux con termómetro de cabeza, se tratan 548 g (7,2 moles) de 1,2-propandiol, en atmósfera de nitrógeno, a unos 60° de temperatura interna y en el curso de unos 10 minutos, con 240 g de lejía de sosa cáustica al 50% (3 moles de NaOH). Se aumenta la temperatura interna continuamente hasta unos 190°, con lo cual la temperatura de destilación sube hasta unos 140°. Los 603 g del residuo del matraz, límpido y viscoso, se solidifican

25.

328803



con el enfriamiento, formando una masa cristalina con 4,8 equivalentes de sodio por kg.

Alcoholato III

En atmósfera de nitrógeno, 110 g (1,2 moles)

5. de glicerina anhidra se tratan, al principio a la temperatura ambiente y luego a temperatura interna creciente hasta 135°, en el curso de 2 y 1/2 horas aproximadamente, con trozos pequeños de un total de 9,2 g (0,4 moles) de sodio metálico. Cuando el desprendimiento de hidrógeno ha cesado prácticamente,
10. se calienta a unos 160° durante 4 horas más. Se obtienen 119 g de un líquido incoloro, límpido y muy viscoso, con 3,2 equivalentes de sodio por kg.

Alcoholato IV

En atmósfera de nitrógeno, de una mezcla de 153

15. g (1,7 moles) de glicerina y 79 g (0,25 moles) de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se destila agua a temperatura interna creciente de 110 a 160° aproximadamente. A continuación se deshidrata todavía con una temperatura interna de 180° y presión descendente (al final, 12 mm de Hg). Se obtienen 232 g de un producto con unos 2,6
20. equivalentes de bario por kg.

Alcoholato V

- Como recipiente para la reacción se emplean un matraz provisto de refrigerador descendente, agitador y termómetro interno. La mezcla de los componentes en caliente se
25. efectúa en atmósfera de nitrógeno.

= 13 =



320803

- Se calientan a unos 80° 149 g (1 mol) de trietanolamina. Se hacen afluir 40 g de lejía de sosa cáustica al 50% en peso (0,5 moles), lo que hace que la mezcla se caliente todavía exotérmicamente. Se interrumpe la introducción de nitrógeno tan pronto como se ha añadido toda la lejía de sosa cáustica. La temperatura interna es de unos 95°. Se reduce la presión y se destila agua con temperatura interna creciente hasta unos 160°, a unos 20 mm de Hg. La mezcla, al principio límpida, se vuelve muy turbia durante la destilación del agua.
- 5.
10. Con el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se solidifica formando una masa cristalina incolora, que tiene una gama de fusión de 85 a 110° aproximadamente.

- De la mezcla, que originariamente contenía por 1 mol de trietanolamina incluida 1,1 moles de agua (en la lejía acuosa de sosa cáustica al 50%), se destilan en el curso de la reacción 30,5 (1,7 moles) de agua. Mediante titulación potenciométrica se puede averiguar que el producto presenta alrededor de 3 equivalentes de sodio por kg y unos 6 equivalentes de nitrógeno por kg.
- 15.

Alcoholato VI

20. Después de destilar el agua a unos 160°/25 mm de Hg de una mezcla de 40 g de lejía de sosa cáustica al 50% (0,5 moles) y 208,5 g (1,4 moles) de trietanolamina, se deja enfriar la mezcla hasta unos 108°. Se reemplaza el vacío por atmósfera de nitrógeno y, con ligero reflujo y a una temperatura interna descendente hasta unos 100°, se hacen afluir a la mezcla, que continua siendo líquida, 100 g de dioxano. Con el enfriamiento lento se inicia a unos 80° la cristalización y
- 25.

328803



- a unos 60° la cristalización se hace intensa. Se deja el producto en reposo algunas horas a la temperatura ambiente y se separa limpiamente por succión el cristalizado; se lava éste con un poco de dioxano sobre el filtro de succión y luego se
5. le dispersa a la temperatura ambiente en 100 cc de dioxano y se le vuelve a separar limpiamente por succión. Este lavado del cristalizado se repite con 100 cc de acetona y luego se seca el producto (al rinal, en alto vacío) a la temperatura ambiente. Se obtienen 131,5 g con una gama de fusión de 100° + -5°.
10. En la titulación potenciométrica de una solución de 0,9320 g del producto en 30 cc de agua se consumen hasta el primer punto de inflexión (pH 10,8 aproximadamente) de la curva de titulación 2,83 cc de ácido clorhídrico 1-n, y hasta el segundo punto de inflexión (pH 5), 8,64 cc de ácido clorhídrico 1-n. El primer punto de inflexión corresponden a los equivalentes de NaOH existentes en el producto; la diferencia $8,64 - 2,83 = 5,81$ cc corresponden a los equivalentes de nitrógeno existentes en el producto. El producto contiene por lo tanto 3,03 equivalentes de NaOH por kg o respectivamente
15. 6,23 equivalentes de nitrógeno por kg. La proporción de equivalentes de sodio a equivalentes de nitrógeno es de 1:2,05. Para la preparación del producto se utiliza la proporción 1:2,8 (o 0,5:1,4).
20. Al evaporar los diversos filtrados se obtienen
25. en total unos 75 g de residuo viscoso y de color pardo, en el que la proporción de equivalentes de sodio a equivalentes de nitrógeno es de 1:3,4 aproximadamente.

= 15 =

328803



Alcoholato VII

- Se procede en todo igual que para la preparación del alcoholato V, pero se reemplazan los 0,4 moles de NaOH por 0,4 moles de KOH al 89%. Se obtiene así, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, una masa cristalina incolora, con una gama de fusión de 105° a 120° aproximadamente y unos 2,4 equivalentes de potasio por kg.
- 5.

Alcoholato VIII

- De una mezcla de 149 g (1 mol) de trietanolamina y 10,5 g (0,25 moles) de hidróxido lítico ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) se destilan las porciones volátiles, primeramente en atmósfera de nitrógeno, con presión normal y hasta unos 200° de temperatura interna, y a continuación con presión reducida, a temperatura de 164 a unos 200°/10 mm de Hg.
- 10.

- El residuo en el matraz asciende a 147 g y contiene, a tenor de la titulación potenciométrica, 1,8 equivalentes de litio por Kg y 7 equivalentes de nitrógeno por Kg.
- 15.

Alcoholato IX

- De una mezcla de 299 g (2 moles) de trietanolamina y 53,2 g de hidróxido de estroncio. $8\text{H}_2\text{O}$ se destilan las porciones volátiles, al principio en atmósfera de nitrógeno, con presión normal y hasta una temperatura interna de unos 180°. Después del enfriamiento hasta unos 140°, se prosigue la destilación en vacío de chorro de agua hasta una temperatura interna de 160°. Después del enfriamiento se obtiene una masa pastosa.
- 20.
- 25.

322803



Alcoholato X

- Se procede en todo igual que para la preparación del alcoholato V, pero los 0,4 moles de NaOH (al 50%) por 1 mol de trietanolamina se reemplazan por 0,2 moles de hidróxido de bario (en forma de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$). Se obtienen así, después de la destilación del agua (al final, a 102/16 mm de Hg), 175 g de un líquido que es turbio a unos 160°.
- 5.

- Para averiguar el producto obtenido, se enfrió la mezcla hasta unos 80°, se la trató despacio con unos 100 cc de dioxano y se la calentó en reflujo. El residuo separado por filtración después del enfriamiento y lavado con dioxano es un polvo incoloro. Después del secado, el rendimiento es de 67 g. La gama de fusión es de 150-160°. En la titulación potenciométrica se hallaron por átomo de bario 1,9 equivalentes de nitrógeno. El exceso de trietanolamina que no había participado en la reacción se eliminó por lavado con dioxano.
- 10.
- 15.

Alcoholato XI

- Se procede de manera análoga que para la preparación del alcoholato V, pero en lugar de la trietanolamina se introducen ahora 105 g (1,0 mol) de dietanolamina. Se obtienen 115,5 g de un producto ligeramente turbio a 160°, que después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente se solidifica formando una masa blanca dura.
- 20.

- La pérdida de peso ocasionada por la destilación del agua importa 29,4 g. Esta pérdida de peso se compone de 20 g de agua, que se ha introducido en la lejía de sosa cáustica al 50%, y 9 g del agua de reacción que se desdobra
- 25.

328803



al reaccionar.

Alcoholato XII

- Bajo una corriente muy débil de nitrógeno (o sea a la presión normal) se eliminan las porciones volátiles de una mezcla de 41 g de NaOH al 98% (1 mol) y 73,2 g (1,2 moles) de monoetanolamina, en una columna Vigreux, en el curso de unas 4 horas, con temperatura interna constantemente creciente (al rinal, 214°) y con una temperatura de destilación de 93-96°. Se obtienen 105 g de una fusión intensamente turbia a 214°, que al dejarla enfriar hasta la temperatura ambiente se solidifica en forma cristalina. El punto de fusión se halla alrededor de 120°.

La pérdida de peso ocasionada por la destilación es de unos 9 g.

15. Alcoholato XIII

- En un matraz de agitación, provisto de termómetro de destilación, refrigerador descendente y colector enfriado con hielo, se calienta a unos 190°, en atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 41 g de NaOH al 98% (1 mol) y 90 g (1,2 moles) de N-propanolamina-3. La temperatura de destilación es al rinal de 149°. Se obtienen como residuo en el matraz 127 g de una masa que a la temperatura ambiente se solidifica en forma cristalina, con 7,6 equivalentes de sodio por kg y 9,2 equivalentes de nitrógeno por kg.

25. Alcoholato XIV

En un matraz provisto de refrigerador de resque y termómetro interno, se calientan a unos 90°, con paso con-



328003

tinuo de una débil corriente de nitrógeno, unos 149 g (1 mol) de trietanolamina y se hace afluir 132,2 g de lejía potásica acuosa al 50% (1,1 moles).

Terminada la mixturación de los componentes

5. a unos 80°, se elimina ampliamente el agua de la mezcla, en el evaporador giratorio, con presión de 20 mm de Hg aproximadamente y una temperatura de baño de 80 a 100°. El contenido del matraz, ahora solidificado, se mantiene en el armario de vacío durante unas 4 horas todavía, a 110°, y luego se deja
10. enfriar el producto en el armario de vacío hasta la temperatura ambiente. Mediante titulación potenciométrica del producto puede averiguarse que, además de los 2,3 moles de agua (en forma de KOH acuoso) introducidos originalmente por 1 mol de trietanolamina, se han destilado todavía alrededor de 0,5 moles más
15. de agua.

Alcoholato XV

- Se procede de manera análoga que en la preparación del alcoholato V, pero en lugar de la trietanolamina se introducen ahora 181 g (1 mol) de N,N-bis-(2-hidroxietil)-
20. -anilina. $C_{10}H_{15}NO$.

- Se obtienen 194 g de un producto prácticamente líquido, que después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente se solidifica formando una masa dura, transparente, turbia y de color pardo claro. El punto de fusión es de 65°.
25. Por destilación se eliminan 27 g de agua.

Mezcla de alcoholato XVI

En un matraz de agitación provisto de termómetro

328803



- tro interno, embudo de goteo y refrigerador descendente, se depositan 93 g (1 mol) de glicerina al 99% aproximadamente. Se expulsa el aire por medio de nitrógeno, se calienta la glicerina a unos 60° y se hacen afluir en el curso de unos 20 minutos 42,5 g de una lejía de sosa cáustica al 50% (0,53 moles). A continuación se destila agua a una temperatura interna ascendente hasta unos 160° y con una presión rebajada hacia unos 15 mm de Hg. Se obtiene una masa viscosa, de color blanco lechoso a unos 160° y que se solidifica con el enfriamiento.
- 5.
10. El producto presenta un punto de fusión de 120° aproximadamente y contiene 5,1 equivalentes de sodio por Kg.

- 113 g del producto descrito antes se mezclan luego a unos 40° con 10 g de trietanolamina. El producto que así se obtiene contiene 2,84 equivalentes de sodio por Kg y 2,86 equivalentes de nitrógeno por kg. Es una masa viscosa con porciones cristalinas.
- 15.

Mezcla de alcoholato XVII

- Se procede de manera análoga a la preparación de la mezcla de alcoholato XVI, pero con la diferencia de que se calienta la mezcla hasta unos 135°, lo cual da un líquido límpido; a continuación se prosigue el calentamiento a unos 165° con presión de 11 mm de Hg aproximadamente. Después del enfriamiento, el producto obtenido es una masa muy viscosa y ligeramente turbia, que presenta 2,8 equivalentes de sodio por kg y 2,9 equivalentes de nitrógeno por kg.
- 20.
- 25.

Mezcla de alcoholato XVIII

- Bajo atmósfera de nitrógeno y a la temperatura ambiente, se hacen afluir con rapidez a 93 g (1 mol) de glice-
- 30.

328803

7 JUN 1960



- rina 40 g de lejía de sosa cáustica al 50% (0,5 moles de NaOH). A continuación se calienta a unos 80° y se trata la mezcla por 62,5 g (0,42 moles) de trietanolamina. A temperatura interna ascendente hasta unos 165° y con una presión descendente hacia
5. 11 mm de Hg, se destila agua. Se obtienen 166 g de un líquido límpido, muy viscoso, con 2,9 equivalentes de sodio por kg y 2,6 equivalentes de nitrógeno por kg.

Alcoholato XIX

- Se procede de manera análoga a la preparación del alcoholato V, pero los 0,5 moles de NaOH (al 50%) por 1 mol de trietanolamina se reemplazan por 0,4 moles de etilato sódico (= 93 g de una solución al 29,3% en peso de etilato sódico en alcohol etílico). Se obtienen así, después de la destilación del alcohol etílico (al final, a una temperatura
10. interna de unos 160°C/10 mm de Hg), 160 g de un producto ligeramente turbio, que al enfriarse hasta la temperatura ambiente se solidifica formando una masa de tipo parafínico.
15. La pérdida de peso de 83 g se compone de 65 g de alcohol etílico incluido como disolvente en la solución de etilato sódico y de 18 g (aproximadamente 0,4 moles) de alcohol etílico desdoblado del etilato sódico durante la reacción.
- 20.

EJEMPLO 1.

- Se funden conjuntamente a 120° 1000 g cada vez de una resina de éter poliglicidílico sólida a la temperatura ambiente (resina epóxida A), con un contenido de epóxido de
25. 1,1 equivalentes epoxídicos por kg y preparada por reacción de epiclorohidrina con bis-(4-hidroxifenil)dimetilmetano en presencia de álcali, y 40 g de diciandiamida (muestra 1). A

= 21 =
329803



120°, se añaden a las muestras 2 a 7 diversos aceleradores, en cantidad tal que en la mezcla total existan en todos los casos 0,09 equivalentes de sodio. Se enfrían todas las muestras hasta la temperatura ambiente y se las muele. De una primera porción de las mezclas así obtenidas se determina el tiempo de gelificación sobre una placa calefactora mantenida a 200° y provista de desmoldeador, considerándose alcanzado el punto final del tiempo de gelificación cuando recién la muestra se puede desprender con una aguja; una segunda porción de las mezclas obtenidas se emplea para preparar adherencias. Para este último uso se utilizan chapas de aluminio (170 x 25 x 1,5 mm; sobrelapadura, 10 mm) desengrasadas y pulidas, presentes en el comercio con la marca registrada "ANTICORRODAL B", que se pegan a unos 120°; el endurecimiento se efectúa de modo uniforme a 160° durante 15 minutos. Los tiempos de gelificación a 200°, así como las resistencias de cizallamiento a la tracción medidas a la temperatura ambiente en las adherencias endurecidas, figuran en la tabla que sigue:

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Resina epóxida A (g)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Diciandiamida (g)	40	40	40	40	40	40	40
Hidróxido sódico al 100% (g)		3,6					
Etilato sódico (g)			6				
Alcoholato I (octilato sódico) (g)				43			
Alcoholato II (propandiolato sódico) (g)					22		
Alcoholato III (glicerina-sodio) (g)						28	
Alcoholato IV (glicerina-bario) (g)							32
Tiempo de gelificación a 200°, en seg.	180	insol.	60	20	15	25	75
Resistencia al cizallamiento por tracción, en kg/mm ²	< 0,3	"	0,7	1,4	1,0	1,6	2,0

323803⁷



En la tabla puede verse que las muestras 3 a 7 según este invento presentan tiempos de gelificación notablemente más breves, y los compuestos adhesivos endurecidos, resistencias al cizallamiento por tracción notablemente más altas.

5. Las muestras 3 a 7 según este invento pueden disolverse en disolventes, como por ejemplo éter monometílico de etilenglicol, y aplicarse a materiales de soporte, como velo de papel, de seda, de lana o de algodón, tejido de vidrio, esteras de vidrio y mechas o tejidos de fibra sintética, así como tejidos metálicos. Mediante la evaporación del disolvente se obtienen materiales de soporte preimpregnados, estables en el almacenamiento, que a causa de sus extraordinarias propiedades de endurecimiento y buenos coeficientes de resistencia sirven en alto grado como películas adhesivas, productos estratificados, productos prensados estratificados (por ejemplo, para la fabricación de conexiones impresas), fibras de hebra y fibras sin fin (las llamadas "mechas") para el procedimiento de devanado de filamento (filament winding).
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2.

20. Se procede tal como se ha expuesto en el ejemplo
1. En la muestra 1 no se añade ningún acelerador; en la muestra 2 se añade en cambio trietanolamina, en las muestras 3 a 7 y 11, diversos alcoholatos metálicos de la trietanolamina, en la muestra 8 el alcoholato metálico de la dietanolamina, en la muestra 9 el alcoholato metálico de la monoetanolamina, en la muestra 10 el alcoholato metálico de la monopropanolamina y en la muestra 12 el alcoholato metálico de la N,N-bis(hidroxietil)anilina, como acelerador.
- 25.

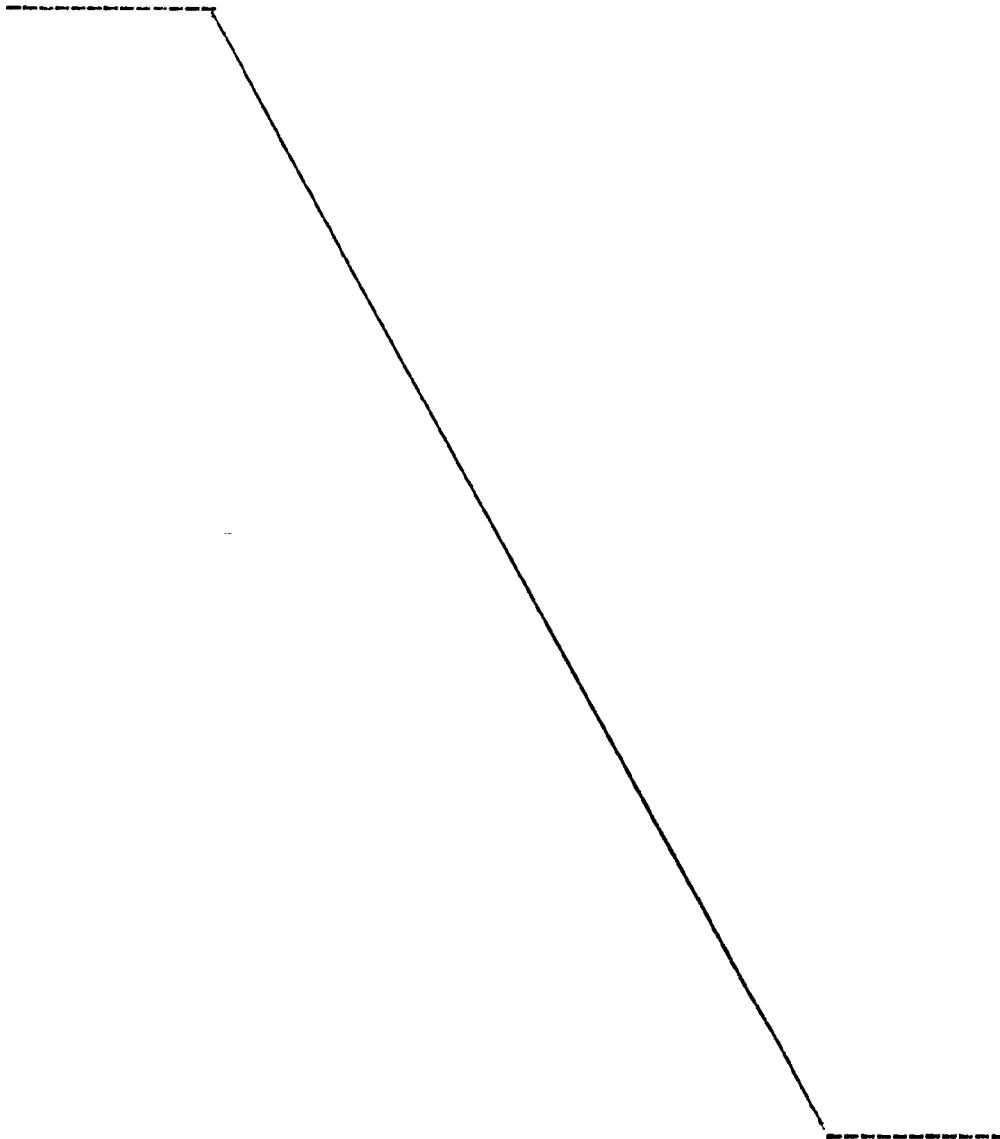
= 23 =

328803



En las pruebas 3 a 10 según el invento, existen cada vez en la mezcla total 0,09 equivalentes de metal.

Tal como se desprende de la tabla que sigue, los tiempos de gelificación de las muestras según el invento son mucho más cortos que en las muestras de comparación 1 y 2.



= 24 =

320803



Muestra 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Resina epóxida A	(g)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Diciandiamida	(g)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Trietanolamina	(g)	30											
Alcoholato V (trietanolamina-sodio)	(g)	30											
Alcoholato VII (trietanolamina-potasio)	(g)			36									
Alcoholato VIII (trietanolamina-litio)	(g)				51								
Alcoholato IX (trietanol-estroncio)	(g)					82							
Alcoholato X (trietanolamina-bario)	(g)						19						
Alcoholato XI (dietanolamina-sodio)	(g)							19					
Alcoholato XII (monoetanolamina-sodio)	(g)								12				
Alcoholato XIII (monopropanolamina-sodio)	(g)									30			
Alcoholato XIV (trietanolamina-potasio)	(g)										20		
Alcoholato XV (N-bis(hidroxi-etil)-amida-sodio)	(g)											16	

Tiempo de gelificación a 200°, en segundos

180 100 10 10 8 30 50 25 10 9 10 15

Muestra

	Resina epóxida A	(g)
	Diciandiamida	(g)
5.	Trietanolamina	(g)
	Alcoholato V (trietanolamina-sodio)	(g)
	Alcoholato VII (trietanolamina-potasio)	(g)
10.	Alcoholato VIII (trietanolamina-litio)	(g)
	Alcoholato IX (trietanol-estroncio)	(g)
	Alcoholato X (trietanolamina-bario)	(g)
	Alcoholato XI (dietanolamina-sodio)	(g)
15.	Alcoholato XII (monoetanolamina-sodio)	(g)
	Alcoholato XIII (monopropanolamina-sodio)	(g)
	Alcoholato XIV (trietanolamina-potasio)	(g)
20.	Alcoholato XV (N-bis(hidroxi-etil)-anilina-sodio)	(g)

Tiempo de gelificación a 200°, en segundos

= 24 =

328803

17



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40

30

30

36

51

82

19

19

12

30

20

16

180 100 10 10 8 30 50 25 10 9 10 15

328803



Se obtienen los mismos resultados si en la serie de ensayos anterior se emplea, en lugar de alcoholato V, una cantidad igual del alcoholato VI o del alcoholato XIX.

EJEMPLO 3.

5. Se procede tal como en el ejemplo 1, pero en las muestras 3, 6 y 9 se añaden en cada caso como acelerador las mismas cantidades de mezclas de alcoholato preparadas según diversos métodos de procedimiento a base de glicerina, sodio y trietanolamina; y en las muestras 4 a 8, diversas cantidades de la mezcla de alcoholato XVII. Como indica la tabla que sigue, la aceleración del tiempo de gelificación a 200°, respecto a las muestras de comparación 1 y 2, que contienen glicerina o trietanolamina, es muy destacada.

Muestras	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Resina epóxida A (g)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Diciandiamida (g)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Glicerina (g)	30								
Trietanolamina (g)		30							
Mezcla de alcoholato XVI (g)			32						
Mezcla de alcoholato XVII (g)				8	16	32	64	128	
Mezcla de alcoholato XVIII (g)									32
Tiempo de gelificación a 200°, en segundos	150	100	10	40	25	10	8	5	10

328803



- Si a las muestras anteriores 3 a 9 se añaden materias de relleno, como por ejemplo polvo de cuarzo o de piedra, y asimismo, para lograr un cubrimiento suficiente de los cantos, el dióxido de silicio de gran superficie interna que se expende en el comercio con la marca registrada "AEROSIL" como agente fixotropante, estas combinaciones resultan particularmente aptas para los polvos sinterizados llamados de endurecimiento por choque (que no necesitan endurecimiento ulterior), los cuales se aplican electrostáticamente, por medio de baño de turbulencia o por medio de inyección de llama.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 4.

- En la muestra 1 se añaden y se mezclan a la temperatura ambiente, a 1000 g de una resina de éter poliglicídilico líquida a la temperatura ambiente (resina epóxida B), con un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes de epóxido por kg y una viscosidad de 10.000 centiposies a 25°, preparada por reacción de epiclorohidrina con bis(4-hidroxifenil)dimetilmetano en presencia de álcali, 140 g de diciandiamida y 50 g de "AEROSIL" descrito en el ejemplo 3 (= dióxido de silicio de gran superficie interna). En la muestra 2 se añaden, además de los componentes contenidos en la muestra 1, 50 g del alcoholato II como acelerador. Estas muestras se malaxan y refinan en una calandria de tres rodillos. Una porción de cada una de estas muestras se embute en ranuras de chapa de hierro de 12 cm de longitud, 1 cm de espesor y 1 cm de profundidad. Mientras la conocida muestra 1 necesita para el endurecimiento por lo menos varias horas a 150°, la muestra 2, según el invento, está endurecida al cabo de 30 minutos a 120°. En la muestra 1 se presenta, a causa de la necesaria temperatura de en-
- 15.
- 20.
- 25.



- durecimiento, una intensa reacción exotérmica, que tiene por consecuencia una descomposición del material de la junta, mientras la muestra según el invento 2 puede endurecerse perfectamente. El material se presta por lo tanto excelentemente para
5. rejunter, por ejemplo, carrocerías de automóviles o para reparar desperfectos de las chapas. Para tales empleos se necesita tanto una excelente solidez de adherencia de la mezcla endurecida a los metales y otros materiales, como la disponibilidad de la mezcla endurecible en forma de sistema de un solo componente y estable en el almacenamiento, que se endurece en las
 10. condiciones de endurecimiento usuales en la práctica. Por los motivos anteriores, estas combinaciones según el invento pueden utilizarse también con los mejores resultados como resinas de inmersión, por ejemplo para recubrir condensadores, o como
 15. resinas de barniz de un solo componente, para la protección de las superficies.

EJEMPLO 5.

- Se funden conjuntamente a 120°C 1000 partes
20. cada vez de la resina de éter poliglicidílico citada en el ejemplo 1 (resina epóxida A), de un contenido de epóxido de 1,1 equivalentes de epóxido por kg, con 20 partes de melamina en la muestra 1, con 60 partes de melamina en la muestra 3 se enfría directamente, mientras que las muestras 1
 25. y 2 se tratan a 120°C con 30 partes cada una del alcoholato VI (cristalizado desecado). Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se muelen las tres muestras y se miden los tiempos de gelificación tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Los tiempos de gelificación a 150°C y 200°C pueden verse en la tabla que sigue:

328803



Muestra	1	2	3
Resina epóxida A	1000	1000	1000
melamina	20	60	50
Alcoholato VI	30	30	0

Tiempo de gelificación a 150°C	50 seg.	40 seg.	> 10 Min.
" " a 200°C	10 seg.	9 seg.	> 10 Min.

10. Por la tabla puede verse que las muestras 1 y 2 según el invento presentan tiempos de gelificación fundamentalmente más breves que la muestra 3, la cual no contiene ningún acelerador.

3288037 Jul 1966



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 9619/65 del 8 de julio de 1965 y nº del 26 de mayo de 1966, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para preparar compuestos endurecibles, aptos para la preparación de recubrimientos, cuerpos de fundición y cuerpos moldeados, como materias adhesivas y como material de capas intermediarias, que se caracterizan por contener:
 10. a) un compuesto epoxido con una equivalencia de epoxido mayor de 1,
 - b) una cianamida oligómera, como agente de endurecimiento, y
 15. c) un alcoholato de un metal alcalino o alcalinotérreo; como acelerador del endurecimiento.
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por contener el compuesto un alcoholato de litio, sodio, potasio, estroncio o bario.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, que se caracteriza en que el alcoholato se deriva de un alcohol polivalente.

328803



4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en que el alcoholato se deriva de una N-alcanolamina.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, que se caracteriza por contener, como acelerador, un alcoholato alcalino o alcalinotérreo de mono-, di- o tri-etanolamina.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por contener, como acelerador c), una mezcla de varios alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos.
10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por contener, como acelerador c), una mezcla de un alcoholato alcalino o alcalinotérreo y un alcohol polivalente y/o una N-alcanolamina.
15. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por contener, como cianamida oligómera b), di-ciandiamida.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por contener, como cianamida oligómera b), melamina.
20. 10. Procedimiento para preparar compuestos endurecibles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 31 hojas, foliadas y escritas a máquina por una

= 31 =

328803



sola de sus caras.

Madrid, a 7 de Julio de 1966

p.a. JAIME ISERN
E. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Luis Rey Padilla', written in a cursive style with a large loop at the end.

Firmado: LUIS REY PADILLA