



358508

Cas CNY-40

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MASA RESINOSA ENDURECIDA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En concepto de agentes endurecedores para las resinas epóxicas se han empleado anteriormente diversas sustancias químicas. Con la mayor frecuencia, estos agentes endurecedores químicos han sido anhídridos de ácido orgánico o aminas, aunque suelen usarse también otros agentes, como el trifluoruro de boro o sus complejos. Asimismo se ha empleado como agente de curado epóxido la dicianidamida, que manifiesta algunas propiedades latentes.

Sin embargo, ninguno de los agentes endurecedores empleados antes proporciona, en mezcla con las resinas epóxi-



das, combinaciones que resulten completamente satisfactorias. Entre las desventajas que pueden observarse en tales combinaciones figura la limitada estabilidad o duración en estantería y/o el hecho de que suelen requerir se curas relativamente prolongadas y a temperaturas elevadas para lograr propiedades de curado satisfactorias.

5.

Este invento tiene por objeto proporcionar nuevas composiciones undurecedoras de las resinas epóxicas, composiciones endurecibles de resina epóxida y los productos curados que de ellas se obtienen.

10.

De acuerdo con este invento, se ha descubierto que las sales de éster de monoborato de aminoalquilglicol son aceleradores latentes para la dicianidamida en la producción de artículos endurecidos a base de sistemas de resina epóxida. La combinación de dichos ésteres con dicianidamida, cuando se emplea en las composiciones de resina epóxida, proporciona sistemas de resina epóxida que son estables por períodos prolongados cuando se los almacena a la temperatura ambiente o a temperaturas moderadamente elevadas, mientras que con curado por períodos de tiempo relativamente breves a temperaturas elevadas (por ejemplo, por unos 5 a 10 minutos a 150°C) todavía proporcionan productos endurecidos de propiedades satisfactorias. Es particularmente notable que las propiedades obtenidas curando combinaciones de resina epóxida y de la nueva composición endu-

15.

20.

25.



recedora de este invento que se hayan guardado por períodos de seis meses o más son del mismo orden que las propiedades obtenidas curando combinaciones recién preparadas de resina epóxida y de la composición endurecedora de este invento.

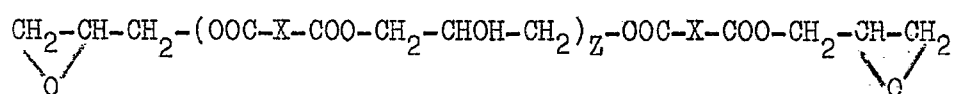
5. Las nuevas composiciones curables de este invento se preparan con facilidad por técnicas de mixturación conocidas, familiares para los que actúan en el campo de las resinas epóxidas. Con el curado, la composición de este invento da productos curados que manifiestan muy buenas propiedades.

10. Los compuestos epóxidos empleados son los compuestos 1,2-epóxidos que tienen una equivalencia de 1,2-epóxido superior a 1.

15. Como compuestos epóxidos pueden usarse ésteres tales como los asequibles por reacción de un ácido carboxílico, dibásico o polibásico, con epíclorohidrina o diclorohidrina, en presencia de un álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico o el ácido sebácico, y especialmente de ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido ftálico, el ácido tereftálico, el ácido 2:6-naftalen-dicarboxílico, el ácido difenil-orto:orto'-dicarboxílico, éter bis-(para-carboxifenílico) de etilenglicol, etc. Otros
20. compuestos que pueden usarse son, por ejemplo, el adipato
- 25.



de diglicidilo y el ftalato de diglicidilo, y asimismo los ésteres diglicídílicos que corresponden a la fórmula media:

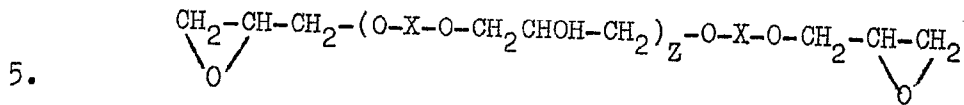


5. en la que X representa un radical hidrocarburo aromático (como un grupo fenílico) y Z representa un número entero pequeño o un número fraccionario pequeño.

- También pueden emplearse los ésteres poliglicídílicos tales como los asequibles por acción recíproca de un alcohol, difenol o polifenol, dihídrico o polihídrico, con epiclorohidrina o sustancias afines (por ejemplo, glicerinodichlorohidrina), en condiciones alcalinas, o alternatively en presencia de un catalizador ácido, con tratamiento alcalino consecutivo. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, tales como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el propilenglicol-1:2, el propilenglicol-1:3, el butilenglicol-1:4, el pentan-1:5-diol, el hexan-1:6-diol, el hexan-2:4:6-triol o la glicerina, y especialmente de difenoles o polifenoles, tales como el pirocatecol, la hidroquinona, el 1:4-dioxinaftaleno, el 1:5-dioxinaftaleno, los productos de condensación de fenil-formaldehído, los productos de condensación de cresol-formaldehído, el bis-(4-hidroxifenil)-metano, el bis-(4-hidroxifenil)-metil-fenilmetano, el bis-(4-hidroxifenil)-tolilmetano, el 4:4'-dioxidifenilo, la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona y, de preferencia, el
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

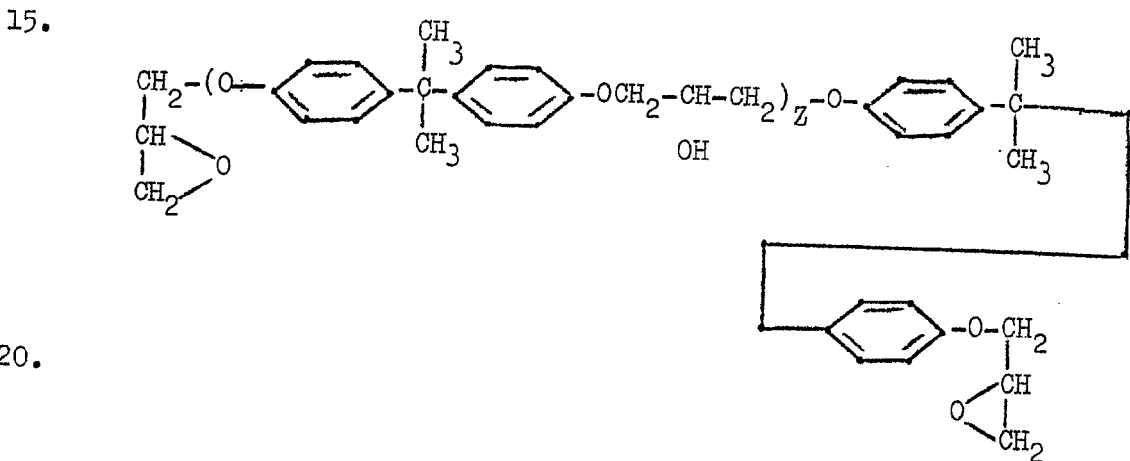


2:2-bis-(4-hidroxifenil)-propano. Asimismo pueden emplearse el éter diglicídico de etilenglicol y los éteres diglicídicos que corresponden a la fórmula media:



en la que X representa un radical aromático y Z representa un número entero pequeño o un número fraccionario.

10. Resinas epóxidas especialmente aptas resultan ser las que son líquidas a la temperatura ambiente; por ejemplo, las obtenidas del 4:4'-dihidroxidifenil-dimetilmetano (Bisfenol A) que tienen un contenido de epóxido de 3,8 a 5,88 equivalentes de epóxido, aproximadamente, por kilogramo. Tales resinas epóxidas corresponden, por ejemplo, a la fórmula media:



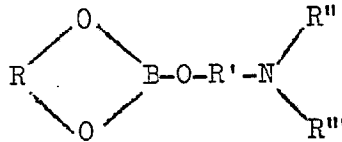
en la que Z representa un número pequeño entero o fraccionario, por ejemplo entre 0 y 2.



= 6 =

Los monoboratos de aminoalquilglicol cuyas sales se emplean en la práctica de este invento tienen la fórmula general

5.



10.

en la que R es un radical alquilénico con 2 a 4 átomos de carbono en longitud y que contiene un total de 2 a 20 átomos de carbono aproximadamente, R' es un radical alquilénico de 2 a 3 átomos de carbono en longitud y que contiene un total de 2 a 4 átomos de carbono y R'' y R''' se toman del grupo constituido por el hidrógeno y los radicales alquílicos con 1 a 18 átomos de carbono aproximadamente.

15.

Ejemplos específicos de ésteres apropiados de monoborato de aminoalquilglicol, cuyas sales se emplean según el invento aquí expuesto. son:

20.

el 2-(beta-dimetilaminoisopropoxi)-4,5-dimetil-1,3-dioxa-2-borinano,

el 2-(beta-diisopropilaminoetoxi)-1,3-dioxa-2-borinano,

el 2-(beta-dimetilaminoetoxi)-4-metil-1,3-dioxa-2-borinano,

el 2-(beta-di-n-butylaminoetoxi)-4-metil-1,3-dioxa-2-borinano,

el 2-(beta-dietilaminoetoxi)-1,3-dioxa-2-borinano y



= 7 =

el 2-(gamma-aminopropoxi)-4-metil-1,3-dioxa-2-borinano.

Estos ésteres y su preparación se describen en la patente norteamericana Nº 3.257.347.

5. También pueden emplearse los fenatos de los compuestos que se han descrito antes.

10. La proporción de diciandiamida a sales de ésteres de monoborato de aminoalquilglicol puede variar en escala relativamente amplia. Por lo general, la proporción de diciandiamida a sal de éster será de 15:1 aproximadamente a 2:1 aproximadamente, y la proporción óptima está representada por 10:1.

15. La proporción de diciandiamida a resina epóxida puede variar en amplia escala. Así, la proporción de composición endurecedora a resina epóxida puede alcanzar desde unas 4 partes de endurecedor por 100 partes de resina hasta unas 15 partes de endurecedor por 100 partes de resina.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento. Las partes indicadas son partes en peso.

EJEMPLO 1

20. Preparación de resina epóxida

Se calientan a 60°C, con agitación, 520 partes de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 1300 partes de epíclorohidrina y 25 partes de agua, se añaden en varios incrementos 180 partes de hidróxido sódico en escamas y después de la



- adición del incremento final se mantiene la temperatura a 60°C por 30 minutos. A continuación se eliminan en vacío la epíclorohidrina que no ha reaccionado y el agua. Se enfría la mezcla reaccional hasta 90°C y se añaden unas
5. 700 partes de agua. Se agita la mezcla por 30 minutos a 90°C, se la deja sedimentar y se decanta la capa de salmuera. Luego se lava el material con agua, se fracciona en vacío, se enfría en vacío y se descarga. Se obtiene una resina epóxida con una viscosidad Brookfield de 13,000 centipoises a 23°C
10. y un índice de epóxido de 5,3 eg./kg.

EJEMPLO 2

- Se mezclan perfectamente a 25°C, en un molino de tres rodillos, 100 partes de la resina epóxida del Ejemplo 1, 10 partes de diciandiamida y 1 parte de fenato de 2-(beta-
15. -dimetilaminoetoxi)-4-metil-1,3-dioxa-2-borinano. La combinación resultante se emplea para formar una unión adhesiva de aluminio a aluminio, que se ensaya según la norma MIL-A-5090D, "Adhesive Heat Resistant, Airframe Structural, Metal-to-
20. -Metal", y curando la combinación por calentamiento a 150°C durante 5 minutos.

Se obtienen resistencias al cizallamiento por tracción de 3520 libras por pulgada cuadrada a 25°C, de 4320 libras por pulgada cuadrada a 82°C, de 1710 libras por pulga-



= 9 =

da cuadrada a 121°C y de 600 libras por pulgada cuadrada a 149°C.

- Se repite el procedimiento anterior con una combinación de 100 partes de la resina epóxida del Ejemplo 1, 10 partes de diciandiamida y 1 parte de fenato de 2-(beta-dimetilaminoetoxi)-4-metil-1,3-dioxa-2-borinano, que se había almacenado a 25°C por 3 meses. Cuando la composición se cura a 150°C por 5 minutos, se obtienen las mismas propiedades satisfactorias.
- 5.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 670.770 del 26.9.67.

5. 1. Un procedimiento para la preparación de una masa resinosa endurecida, caracterizado porque se fusiona a) un compuesto 1,2-epoxídico que tiene una equivalencia de 1,2-epóxido mayor de 1, con b) diciandiamida, como agente de curado y con c) una sal de éster de monoborato de aminoalquilglicol, como acelerador.
10. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la sal es una sal de fenato.
15. 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la proporción de a) a b) es de 100:4 aproximadamente a 100:15 aproximadamente y la proporción de b) a c) es de 15:1 aproximadamente a 2:1 aproximadamente.
20. 4. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la sal es el fenato de 2-(beta-dimetil-aminoetoxi)-metil-1,3-dioxa-2-boriano.
20. 5. Un procedimiento para la preparación de una masa resinosa endurecida.



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 de Septiembre de 1968

p.a.

p. p. **JAIME ISERN**

Firmado: JOSE RODRIGUEZ