

361.183



CASE 6330/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B-22</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE REVESTIMIENTOS SOBRE SUBSTRATOS METALICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que las resinas epóxicas se endurecen a temperatura elevada con la diciandiamida, convirtiéndose en productos de peso molecular alto, insolubles y reticulados. Los productos endurecidos se distinguen por propiedades químicas y me-

5. cánicas generalmente buenas, pero especialmente por extraordinaria adherencia a los metales y a muchos materiales. Cabe destacar además la buena estabilidad en el almacenamiento de las mezclas termoendurecibles a base de resinas epóxicas y diciandiamida, que por ello se prestan bien para los llamados "sistemas de un solo componente", como los polvos para sinterización,
- 10.



las masas para prensa o los "prepregs".

5. No obstante, para muchas aplicaciones en calidad de materiales de revestimiento y de moldeo termoendurecibles los sistemas de resina epóxida endurecidos únicamente con diciandiamida presentan tiempos de endurecimiento prolongados a pesar de temperaturas de endurecimiento relativamente altas; las condiciones racionales de endurecimiento que aquí se desea (por ejemplo, un ciclo de endurecimiento de 30 minutos a 150° C) no son realizables en absoluto.

10. El endurecimiento debe efectuarse a temperaturas más altas, por ejemplo de 180° C por 45 a 50 minutos, y entonces, por ejemplo con los barnices en polvo blancos, se producen amarilleos indeseables.

15. Las adiciones aceleradoras usuales, por ejemplo de aminas terciarias, que en el endurecimiento de las resinas epóxidas con anhídridos de ácido policarboxílico aportan una intensa aceleración de la gelificación y el endurecimiento, con la diciandiamida sólo ocasiona ligera aceleración. Añadiendo cantidades mayores de acelerador puede, desde luego, abreviarse el período de endurecimiento, pero la estabilidad en almacenamiento de tales combinaciones se pierde considerablemente o por completo.

20. Precisamente en la mayoría de los casos la diciandiamida se utiliza como endurecedor para las resinas epóxidas a causa de la buena estabilidad en almacenamiento.



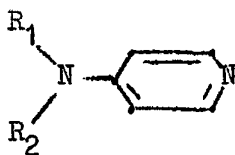
- Para remediar estos inconvenientes, se ha propuesto en la patente francesa nº 1 485 389 emplear, como aceleradores para el endurecimiento de resinas epóxisas con diciandiamida, alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, y preferentemente los alcoholatos derivados de alcanolaminas, como la la
5. trietanolamina. Estos aceleradores constituyen ya por cierto un progreso respecto a otros aceleradores conocidos; pero para una aceleración eficaz se necesitan todavía cantidades relativamente grandes de acelerador, que se hallan más o menos en la esca-
10. la de 2 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de resina epóxida. No obstante estas cantidades relativamente grandes afectan ya en sentido negativo a la estabilidad de almacenamiento y a las propiedades mecánicas y químicas de los productos endurecidos.
15. Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que ciertas monoamino-piridinas substituídas en la posición 3 o 4 tienen actividad notablemente superior como aceleradores y son ya extraordinariamente eficaces en cantidades de un orden de magnitud 10 veces menor que el de los alcoholatos descritos en la
20. patente francesa 1 485 389. Con estas cantidades eficaces pequeñas no se advierte, en sorprendente contraste con los alcoholatos conocidos como aceleradores, ninguna influencia negativa sobre la estabilidad en almacenamiento y las propiedades de los productos endurecidos.
25. Objeto de este invento son por lo tanto mezclas estables



en el almacenamiento y rápidamente endurecibles con el calor, aptas, sobre todo en forma de polvos de sinterización, para preparar cuerpos moldeados, impregnaciones, revestimientos y adherencias y que se caracterizan por contener:

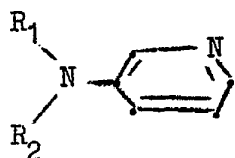
5. a) un compuesto poliepóxido con más de un grupo epoxídico, por término medio, en la molécula;
- b) diciandiamida como agente de endurecimiento; y
- c) en calidad de acelerador del endurecimiento, una monoaminopiridina de la fórmula

10.



o de la fórmula

15.



donde

R_1 y R_2 , independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático; o bien, juntos, significan un radical bivalente alifático o aralifático.

20.



Los aceleradores del endurecimiento utilizables según este invento son por lo tanto piridinas monosustituídas en la posición 3 o en la posición 4 con grupos NH_2 o NR_2 ($\text{R} = \text{H}$, arilo, etcétera). La máxima actividad corresponde a la 4-aminopiridina, que ya en concentraciones pequeñísimas (0,2 partes por 100 partes de resina epóxida) es eficazísima como acelerador para el endurecimiento con diciandiamida.

Además de la 4-aminopiridina, se ha comprobado una acción aceleradora del endurecimiento con diciandiamida para los derivados piridínicos análogos siguientes, por ejemplo 4-anilino-
10. piridina y 3-aminopiridina; pero no para la 2-aminopiridina.

Otras monoaminopiridinas apropiadas son:

- la 4-metilamino-piridina,
- la 3-metilamino-piridina,
- 15. la 4-dimetilamino-piridina,
- la 3-dimetilamino-piridina,
- la 4-etilamino-piridina,
- la 4-butilamino-piridina,
- la 4-toluidino-piridina,
- 20. la 4-ciclohaxilamino-piridina,
- la 4-piperidino-piridina y
- la 4-morfolino-piridina.

La tabla I que sigue muestra la acción aceleradora de las diversas mono-aminopiridinas mencionadas. Para ello se han
25. utilizado cada vez las mismas cantidades de resina epóxida, di-



ciandiamida y acelerador.

En calidad de resina epóxida A se empleó un éter diometan-poliglicidílico de las siguientes características: punto de fusión (Durrant), 65-75° C; contenido de epóxido, 1,8 a 2,4 equivalentes de epóxido por kg; peso específico, 1,19, y preparado por reacción de epoclorohidrina con 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano en presencia de álcali.

TABLA 1

Resina epóxida	Gramos	Endurecedor	Gramos	Acelerador	Gramos	Tiempo de gelificación a 180 ± 2° C (en segundos)
A	100	dician-diamida	6	-		900
"	100	"	6	4-aminopiridina	0,2	221
"	100	"	6	4-anilino-piridina	0,2	447
"	100	"	6	3-aminopiridina	0,2	402
"	100	"	6	2-aminopiridina	0,2	1103

La preparación de las aminopiridinas está descrita, con literatura recopilada, en el compendio "Pyridine and its Derivatives", parte 3 (Interscience Publishers, Nueva York 1962).

La distribución del acelerador en el sistema de resina



epóxida debería ser lo más homogéneo posible; es decir, conviene que el acelerador se introduzca en estado de disolución o de dispersión microscópica.

5. La actividad del acelerador se manifiesta ya intensamente en concentraciones muy pequeñas. Por lo general, bastan 0,05 a 0,5 partes en peso por 100 partes de resina epóxida; de preferencia se incluyen alrededor de 0,2 partes en peso por 100 partes en peso de resina.

10. A título de compuestos poliepóxidos con más de un grupo de epóxido por término medio en la molécula que pueden incluirse en las mezclas endurecibles de este invento, cabe señalar particularmente:

- los poliepóxidos alicíclicos, como
15. el epoxietil-3,4-epoxiciclohexano (diepóxido de vinilciclohexano),
- el diepóxido de limoneno,
- el diepóxido de dicitlopentadieno,
- el adipato de 6-(3,4-epoxidiciclohexilmetilo),
20. el carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexilmetil)-3,4-epoxi-ciclohexano,
- el carboxilato de (3',4'-epoxi-6'-metil-diciclohexilmetil)-3,4-epoxi-6-metilciclohexano,
- el 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxaspiro(5.5)-8,9-epoxi-undecano,



- el 3-(glicidiloxietoxietil)-2,4-dioxaspiro(5.5)-8,9-epoxi-
-undecano y
el 3,9-bis-(3',4'-epoxiciclohexil)espirobi(metadioxano);
5. - los éteres di- o poli-glicidílicos de alcoholes polivalentes, como
el 1,4-butandiol
o de poliglicoles, como
los polipropilenglicoles;
10. - los éteres di- o poli-glicidílicos de fenoles polivalentes, como
la resorcina,
el bis-(p-hidroxifenil)-metano,
el 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano (= diometano),
el 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dibromofenil)-propano y
15. el 1,1,2,2,-tetrakis-(p-hidroxifenil)-etano;
- o los productos de condensación de fenoles con formaldehído, obtenidos en condiciones ácidas, como
las fenol-novolacas y las cresol-novolacas,
además de
20. los éteres di- y poli-(beta-metilglicidílicos) de los polialcoholes y polifenoles reseñados antes;
- los ésteres poliglicidílicos de ácidos carboxílicos polivalentes, como el ácido ftálico, el ácido tereftálico, el ácido tetrahidroftálico y el ácido hexahidroftálico;
25. y los derivados N-glicidílicos de aminas, amidas y bases de nitrógeno heterocíclicas, como



- la N,N-diglicidilanilina,
- la N,N-diglicidiltoluidina,
- el N,N,N',N'-tetraglicidil-bis-(p-aminofenil)-metano,
- el isocianurato de triglicidilo y
- 5. la N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína.

El endurecimiento de las mezclas de este invento a base de resina, endurecedor y acelerador se efectúa de preferencia a 150-200° C, en = 30 minutos.

- 10. En el empleo preferido de las mezclas endurecibles de este invento como polvos de sinterización, es posible (por ejemplo, con 4-aminopiridina como acelerador) un ciclo de endurecimiento de 30 minutos a 150° C, mientras que con un polvo de sinterización provisto de un acelerador conocido y compuesto de manera análoga en todo lo demás se necesitaba un ciclo de endurecimiento de 45 a 50 minutos a 180° C.
- 15.

- 20. La expresión "endurecimiento", en la forma como aquí se usa, significa la conversión de los poliepóxidos solubles, tanto líquidos como fusibles, en productos y materiales sólidos reticulados, tridimensionales, insolubles e infusibles, y por ello por lo general con modelación simultánea en cuerpos de moldeo, como cuerpos de colada, cuerpos de prensa, materias estratificadas y similares, o en "estructuras superficiales", como revestimientos, películas de barniz o adherencias.

El endurecimiento puede efectuarse también, si se quiere,



en dos etapas, para lo cual, en primer lugar, se interrumpe prematuramente la reacción de endurecimiento, con lo cual se obtiene un precondensado endurecible, todavía fusible y soluble (el llamado "fase B") a base del componente epoxídico a) y el endurecedor de diciandiamida b). Tal precondensado tiene capacidad de almacenamiento más o menos limitada y pueden servir, por ejemplo, para la preparación de "prepregs", masas de prensa o, en particular, polvos de sinterización.

10. Las mezclas endurecibles de este invento pueden contener además plastificantes adecuados, como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo o fosfato de tricresilo; disolventes orgánicos inertes o los llamados diluentes activos, como en particular los monoepóxidos (por ejemplo, óxido de estireno, butilglicida o cresilglicida).

15. Las mezclas endurecibles de este invento pueden además tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes extensores, agentes de relleno y agentes de refuerzo, como por ejemplo alquitrán de hulla, bitumen, fibras textiles, fibras de vidrio, fibras de amianto, fibras de boro, fibras de carbono, silicatos minerales, mica, cuarzo en polvo, dióxido de titanio, hidróxido de aluminio, bentonita, caolín, aerogel de ácido silícico o polvos metálicos, como el polvo de aluminio; y asimismo con pigmentos y colorantes, como el hollín, los colores de óxido, el dióxido de titanio, etcétera. También pueden añadirse a

20.

25. las mezclas endurecibles otros aditivos usuales; por ejemplo,



- agentes ignífugos, como el dióxido de antimonio, agentes tixotrópicos, deslizantes ("flow control agents"), como la silicona, el acetobutirato de celulosa, el polivinil-butiral, las ceras, los estearatos, etcétera (que en parte pueden hallar también empleo como desmoldadores).
- 5.

La preparación de las mezclas endurecibles de este invento puede realizarse de la manera ordinaria con ayuda de equipo mezclador conocido (agitadores, amasadoras, laminadoras, etcétera).

10. Las mezclas de resina epóxida endurecibles de este invento hallan aplicación sobre todo en los campos de la protección de las superficies, de la electrotécnica, de la laminación y de la construcción. Pueden utilizarse en formulación ajustada en cada caso al fin especial de aplicación, con relleno o sin relleno, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como pinturas, barnices, masas de prensa, resinas para inmersión, resinas para colada, formulaciones para fundición inyectada, resinas de impregnación, adhesivos y aglutinantes, resinas para herramientas, resinas de laminación, masas para empaquetadura y espatulación, masas para el recubrimiento del suelo y aglomerantes para agregados minerales.
- 15.
- 20.

El campo principal de aplicación se halla en el sector de los polvos para prensa y, sobre todo, de los polvos para sinterización. La elaboración de las mezclas de polvo de resina



epóxida puede realizarse aquí sin presión o con presión, por procedimientos conocidos, como sinterización en turbulencia, sinterización electrostática en turbulencia, aspersion, inyección electrostática, prensado, etcétera.

5. En los ejemplos que siguen, las partes significan, si no se indica otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Los volúmenes y las partes en peso se refieren entre sí como el mililitro y el gramo.

10. Para la preparación que se describe en los ejemplos de mezclas endurecibles de resinas epóxidas se emplearon las resinas epóxidas siguientes:

Resina epóxida A

15. Eter diometan-poliglicidílico sólido, preparado por condensación de epíclorohidrina con diometan-(2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano) en presencia de álcali y que tiene las características siguientes:

- Contenido de epóxido: 1,8 a 2,4 equivalentes de epóxido
por kg
- Punto de fusión (Durrán): 65-75° C
20. Peso específico: 1,19
- Contenido de cloro hidrolizable: 0,018 %

Una resina epóxida de este tipo puede prepararse, por ejemplo, así: se calientan con 812 partes de 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano



fenil)-propano y 0,2 partes de cloruro de tetrametilamonio, durante 3 a 6 horas y a temperatura de 160 a 170° C, 2750 partes de 2,2-bis-(p-glicidiloxifenil)-propano (5,36 equivalentes de epóxido por kg) que se ha preparado por reacción de 1 mol de 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano con 4 a 6 moles de epiclorohidrina y tratamiento consecutivo con 2 moles de álcali. Se obtienen 3559 partes de una resina sólida a la temperatura ambiente, con un contenido de epóxido de 2,08 equivalentes por kg y 0,018 % de cloro saponificable.

10. Resina epóxida B

Eter diometanopoliglicidílico sólido, preparado por condensación de epiclorohidrina con diometano, en presencia de álcali, y con las características siguientes:

15. Contenido de epóxido: 0,975 a 1,210 equivalentes de epóxido por kg

Punto de fusión (Durrant): 95-105° C

Peso específico: 1,19

Contenido de cloro hidrolizable: 0,029 %

20. De manera análoga a la preparación de la resina epóxida A, se prepara una resina epóxida con un contenido de epóxido de 1,07 equivalentes por kg partiendo de 1700 partes de 2,2-bis-(p-glicidiloxifenil)-propano, 722 partes de 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano y 0,14 partes de bromuro de tetraetilamonio.



Resina epóxida C

Eter poliglicidílico de novolaca de o-cresol, preparado por condensación de epíclorohidrina con una novolaca de o-cresol (relación molar o-cresol : formaldehído 1: 1,1; catalizador: ácido oxálico) en presencia de álcali, con las características siguientes:

	Contenido de epóxido:	4,4 equivalentes de epóxido por kg
	Punto de fusión:	alrededor de 73° C
10.	Contenido de cloro hidrolizable%	0,234 %

Resina epóxida D

Procediendo de manera análoga a la preparación de la resina epóxida A, se calientan a 160-170° C, durante 3 a 6 horas, 1500 partes de 2,2-bis-(p-glicidilfenil)-propano (5,23 equivalentes de epóxido por kg), 555 partes de 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano y 0,15 partes de cloruro de tetrametilamonio. Se obtienen 2048 partes de una resina sólida a la temperatura ambiente, con un contenido de epóxido de 1,40 equivalentes por kg y 0,15 % de cloro saponificable.

20. Medición del tiempo de gelificación

En los ejemplos que siguen, el tiempo de gelificación se determinó por un método de ensayo interno. Se procedió de la manera siguiente:



- Se ajustó a la temperatura una placa calefactora eléctrica (de 115 mm de diámetro; de la firma Electro-Physik, de Colonia) y se efectuó la medición de la temperatura con un detector, introducido por un lado, de un termoelemento (termómetro de segundos, de la firma Quarz A. G., de Zurich). La constante de temperatura fue de $\pm 2^{\circ}$ C. Al mismo tiempo que se conectaba un cronómetro, se depositaron en la placa alrededor de 0,5 g del material de ensayo y luego se removi6 uniformemente con una espátula el material fundido. La viscosidad fue aumentando a medida que progresaba el endurecimiento. Peri6dicamente se fue levantando la espátula para observar la formaci6n del hilo. El momento en que la formaci6n de hilo se rompe s6bitamente y el material se gelifica en una capa coherente constituye el punto final de la medici6n y se registra cronom6tricamente. El tiempo as6 medido se designa como tiempo de gelificaci6n, en segundos.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 1

- Se prepararon en vasos de precipitados partidas de 50 g de diversas mezclas de resina ep6xida/diciandiamida/endurecedor (muestras 1 a 4), por fusi6n y mixturaci6n a 120° C, una vez con adici6n de 0,2 % en peso (respecto a la resina ep6xida) de 4-aminopiridina y otra vez sin esta adici6n. Triturando cuidadosamente en un mortero las mezclas enfriadas, se distribuyeron en la resina ep6xida las materias insolubles (diciandiamida y 4-aminopiridina de la manera m6s fina posible.
- 20.



Como se desprende de la tabla II que sigue, los tiempos de gelificación de las mezclas se abrevian considerablemente con la pequeña adición de 4-aminopiridina.

TABLA II

	Muestras			
	1	2	3	4
Resina epóxida A (g)	50	50		
Resina epóxida C (g)			50	50
Diciandiamida (g)	3	3	3	3
4-aminopiridina (g)		0,1		0,1
Tiempo de gelificación a 180 ± 2° C (en segundos)	900	221	512	177

Ejemplo 2

Se preparó una mezcla de resina epóxida para polvos de sinterización, de la composición siguiente:

5.	Resina epóxida A	512,7 partes
	Resina epóxida B	1196,7 "
	Dióxido de titanio (rutilo)	501,6 "
	Sulfato de bario	501,6 "
10.	Polivinil-butiral (deslizante: marca registrada "BUTVAR D-510")	113,1 "
	Polvo de polietileno	8,4 "
	Diciandiamida	153,3 "
	4-aminopiridina	3,6 "



5. en un molino de bolas sin bolas) las mezclas (I) y (II), en la proporción ponderal correcta, y luego se homogeneizó continuamente en una coamasadora de la firma Buss A. G., tipo PR 46, a temperatura de 80 a 90° C y con un tiempo de contacto de 4 minutos. La mezcla solidificada, una vez fría, se molió al principio groseramente (molino de percusión con tamiz de 3 mm) y luego finamente (molino de pitones, 1200 revoluciones por minuto). Después de tamizar hasta un tamaño granular de = 60 micras, 10. se obtuvo un polvo de resina epóxida de excelente aptitud para la aplicación electrostática por aspersion y que presentaba las propiedades siguientes:

1.- Propiedades del polvo

15.	Punto de derritamiento (Kofler)	°C	75
	Punto de fusión (Kofler)	°C	95
	Tiempo de gelificación a 180° C	segundos	53
	Tiempo de gelificación a 150° C	segundos	238
20.	Deslizamiento después de la prueba de almacenamiento durante 14 días a 38° C (juicio visual)		sin variación: bueno

2.- Propiedades del revestimiento endurecido

25. (Aplicación con equipo electrostático de aspersion, de la firma SAMES, sobre palastro frío, limpio; temperatura de cocción: 150° C; tiempo de cocción: 30 minutos;



espesor de la película: 65 micras):

Ahondamiento según ERICHSEN (DIN 53 156) 7,2 mm
Brillo (fotovoltímetro) 64

5. Para comparar, se preparó un polvo de sinterización a base de resina epóxida que tenía en lo demás exactamente la misma composición, pero sin añadirle 4-aminopiridina como acelerador.

Se comprobaron las propiedades siguientes:

1.- Propiedades del polvo

10. Punto de derretimiento (Kofler) °C 70
Punto de fusión (Kofler) °C 31
Tiempo de gelificación a 180° C segundos 230
Tiempo de gelificación a 150° C segundos 1500
15. Deslizamiento después de la prueba de almacenamiento durante 14 días a 38° C (juicio visual) sin variación: bueno

2.- Propiedades del revestimiento endurecido

(Aplicación con equipo electrostático de aspersion, de la firma SAMES, sobre palastro frío, limpio:

20. temperatura de cocción: 150° C; tiempo de cocción: 30 minutos; espesor de la película: 110 micras):
Ahondamiento según ERICHSEN (DIN 53 156) 0,7 mm
Brillo (fotovoltímetro) 67

25. En las condiciones óptimas de cocción (50 minutos a 180° C) se midió un ahondamiento según ERICHSEN de 5,9 mm



(espesor de la película: 110 micras).

Ejemplo 3

- En este ejemplo, una mezcla endurecible de resina epóxida y diciandiamida con 4-aminopiridina como acelerador, conforme
5. al invento, se compara con una mezcla de resina epóxida conocida, que tiene en todo lo demás exactamente la misma composición, pero que en lugar de 4-aminopiridina contiene como acelerador una cantidad igual de un alcoholato propuesto como acelerador para el endurecimiento con diciandiamida en la patente francesa n^o
10. 1 485 389 (alcoholato V, página 3, columna derecha, de la patente francesa).

El alcoholato se prepara de la manera siguiente:

- Se calientan a unos 80^o, bajo atmósfera de nitrógeno, 149 g (1 mol) de trietanolamina. Se hacen afluir 40 g de lejía
15. acuosa de sosa cáustica al 50 % (0,5 moles), lo que hace que la mezcla se siga calentando exotérmicamente, y se interrumpe la aportación de nitrógeno tan pronto como está añadida toda la lejía de sosa cáustica. La temperatura interna es de unos 95^o. Se reduce la presión y se destila agua con temperatura interna
20. creciente hasta unos 160^o a 20 mm de Hg aproximadamente. La mezcla, al principio límpida, se vuelve intensamente turbia durante la destilación del agua. Con el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se solidifica formando una masa cristalina e incolora, con intervalo de fusión de unos 85 a 110^o.



De la mezcla, que originariamente contenía, por 1 mol de trietanolamina introducida, 1,1 moles de agua (en la lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %), se destilan en el curso de la reacción 30,5 g (1,7 moles) de agua. Por titulación potenciométrica puede averiguarse que el producto (= "alcoholato V")

5. tiene alrededor de 3 equivalentes de sodio por kg y unos 6 equivalentes de nitrógeno por kg.

En la tabla III que sigue pueden verse las composiciones de las mezclas endurecibles conocidas y según el invento,

10. así como los tiempos de gelificación de unas y otras mezclas.

TABLA III

	Muestra según el invento	Muestra según la patente francesa nº 1485389
Resina epóxida A (g)	15,62	15,62
Resina epóxida B (g)	21,15	21,15
Diciandiamida (g)	2,12	2,12
4-aminopiridina (g)	0,077	-
"alcoholato V" (g)	-	0,077
Tiempo de gelificación a 180 ± 2° C (en segundos)	271	527



Ejemplo 4

La acción aceleradora, según este invento, de la 4-aminopiridina en el endurecimiento de la resina epóxida puede utilizarse para abreviar el tiempo de endurecimiento de los adhesivos a base de resina epóxida y diciandiamida:

<u>Composición</u>	<u>Adhesivo A</u>	<u>Adhesivo B</u>
Resina epóxida D	100	100
Diciandiamida	3,7	3,7
4-aminopiridina	-	0,125

Se reúnen los componentes y se los pulveriza finamente de modo que se origine una mezcla íntima.

El adhesivo B, que contiene el acelerador, muestra un tiempo de gelificación mucho más breve que el del adhesivo A:

	<u>Adhesivo A</u>	<u>Adhesivo B</u>
Tiempo de gelificación a 200° C (en segundos)	360	210
Tiempo de gelificación a 180° C (en segundos)	1000	480

Para averiguar la resistencia al cizallamiento por tracción, se calientan a 150° C unas chapas de aluminio, asequibles en el comercio con la marca registrada "Antikorodal B" (170 x 25 x 1,5 mm; sobrelapadura, 10 mm), se las espolvorea con el adhesivo,



se las sujeta y se las endurece en la estufa de aire. La resistencia al cizallamiento por tracción de las muestras pegadas se mide a la temperatura ambiente.

<u>Resistencia al cizallamiento por tracción (kp/mm²)</u>	<u>Adhesivo A</u>	<u>Adhesivo B</u>
después de un endurecimiento de 20 minutos a 180° C	0,4 - 0,6	2,3 - 2,5
después de un endurecimiento de 60 minutos a 180° C	3,7 - 3,9	3,7 - 3,9

= . =

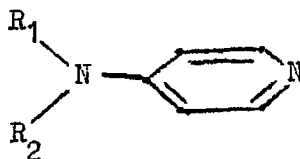


N O T A

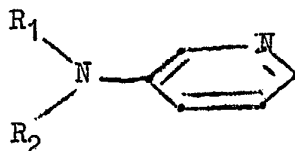
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patentes suizas núms. 17249/67 del 8 de diciembre de 1967 y núm. del 14 de octubre de 1968.

1.- Procedimiento para la preparación de revestimientos sobre substratos metálicos por el método del polvo de sinterización, caracterizado por emplearse polvos de sinterización que contienen:

10. a) un compuesto poliepóxido con más de un grupo de epóxido, por término medio, en la molécula;
b) diciandiamida como agente de endurecimiento;
y
c) en calidad de acelerador del endurecimiento, una monoaminopiridina de la fórmula
- 15.



20. o de la fórmula





donde

- R_1 y R_2 , independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático; o bien, juntos, significan un radical bivalente alifático, cicloalifático o aralifático.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por recocerse los revestimientos en el intervalo de temperatura de 150 a 200° C, por un período que no sobrepase los 30 minutos.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse, en calidad de acelerador c), 4-aminopiridina.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse, en calidad de acelerador c), 3-aminopiridina.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse, en calidad de acelerador c), 4-anilinopiridina.
20. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por utilizarse de 0,05 a 0,5 partes en peso, y preferentemente alrededor de 0,2 partes en peso, de la monoaminopiridina c) por 100 partes en peso del compuesto poliepóxido a).



- 7.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por utilizarse, en calidad de compuesto poliepóxido a), un éter poliglicídilico de un fenol polivalente.
5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por utilizarse, en calidad de compuesto poliepóxido, un éter poliglicídilico de una novolaca de fenol o de cresol.
- 9.-Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por utilizarse, en calidad de compuesto poliepóxido, un éter poliglicídilico de 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano.
10. 10.-Procedimiento para la preparación de revestimientos sobre sustratos metálicos.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 de diciembre de 1.968

p.a.


P. P. JAIME ISERN
Firmado: JOSE RODRIGUEZ