

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C-07 Z-08
SUBCLASE G G

P.- 41.838

OZ 356A

367990

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE de INVENCION por 20 años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG

entidad / ~~de nacionalidad~~ suiza

con domicilio en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE
CONDENSACION APROPIADOS COMO ENDURECEDORES PARA -
RESINAS EPOXIDICAS".

(Clase Internacional C07c)



El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de productos de condensación apropiados como endurecedores para resinas epoxídicas, a un procedimiento para su preparación, así como a su utilización para endurecer resinas epoxídicas.

Es conocido transformar al estado endurecido - resinas epoxídicas por adición de los denominados agentes de endurecimiento, en frío o en caliente, mediante una reticulación química. Como agentes, de endurecimiento más usuales para el endurecimiento en caliente se utilizan - compuestos orgánicos, especialmente ácidos carboxílicos polibásicos o sus anhídridos, tales como anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico o hexahidroftálico, anhídrido de ácido metilhexahidroftálico, anhídrido de ácido nádic, anhídrido de ácido metilnádico, anhídrido de ácido HET (hexactilentetracarboxílico), anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido piro- melítico, dianhídrido de ácido ciclopentanotetracarboxílico, dianhídrido de ácido benzofenontetracarboxílico, - dianhídrido de ácido tetrahydrofuranotetracarboxílico, y además complejos de trifluoruro de boro y amina, ácidos inorgánicos, ácidos de Lewis, poliaminas aromáticas y cicloalifáticas, etc. En calidad de agentes de endurecimiento para el endurecimiento en frío se utilizan preferiblemente poliaminas alifáticas y cicloalifáticas, que contienen grupos amino primarios y/o secundarios, y además aminas terciarias, aductos de amina y poliaminoamidas, que todavía disponen de grupos amino libres, y que son conocidas bajo la designación comercial de "Versamida" o --



o "Genamida".

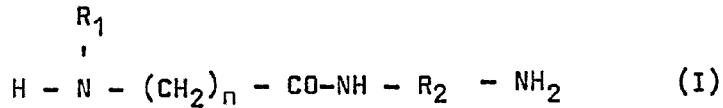
Una desventaja común a los agentes de endurecimiento conocidos consiste en que se logran solamente productos relativamente frágiles. Las poliaminoamidas (Versamidas) obtenidas por reacción de ácidos grasos insaturados dimerizados con poliaminas son, en efecto, superiores a los otros agentes de endurecimiento básicos conocidos en lo que se refiere a las propiedades físicas, pero todavía no satisfacen las exigencias planteadas en la práctica en múltiples aspectos cuando se emplean en cantidad estequiométrica. Mediante un exceso de endurecedor pueden ser mejoradas la mayor parte de las propiedades mecánicas, pero simultáneamente aparece un empeoramiento de la estabilidad frente a los productos químicos, y especialmente de la estabilidad dimensional en caliente. También se propuso ya mejorar las propiedades mecánicas de resinas epoxídicas endurecidas por adiciones de los denominados plastificantes y/o flexibilizadores, tales como por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, politio-compuestos, polialcoholenglicoles o sus éteres de glicidilo; no obstante, también en este caso se obtienen solamente productos con una estabilidad dimensional en caliente empeorada, y en el caso de una "plastificación externa" hay que contar con fenómenos de envejecimiento.

Se ha encontrado ahora que se pueden evitar ampliamente los defectos antes descritos si, para el endurecimiento de resinas epoxídicas, se utiliza un producto de condensación con la siguiente fórmula I.

Estos nuevos productos de condensación, que son

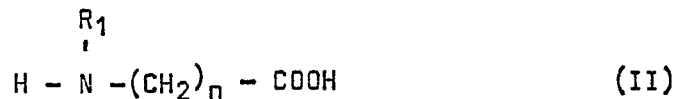


apropiados en calidad de endurecedores para resinas epoxídicas y corresponden a la fórmula I



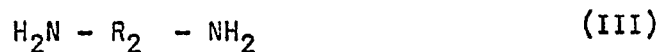
5

se obtienen haciendo reaccionar 1 mol de un ácido N-alcohilaminocarboxílico de la fórmula II



10

o una mezcla de dichos ácidos N-alcohilaminocarboxílicos, o un derivado de ácido susceptible de reaccionar de los mismos, con al menos 1 mol de una poliamina de la fórmula III



15

o una mezcla de dichas poliaminas, a temperaturas elevadas, con continua eliminación de los productos de separación resultantes, en las cuales fórmulas, R_1 significa un radical alcohilo inferior, R_2 significa un radical hidrocarbonado divalente, alifático, cicloalifático o aromático que puede estar interrumpido por puentes de éter, de tioéter, y/o puentes amino secundarios o terciarios, y n significa un número entero desde 2 a 12.

20

En lugar de estos productos de condensación de la fórmula I o sus mezclas entre sí, se pueden utilizar también mezclas de dichos productos de condensación con agentes endurecedores conocidos. Sin embargo, se prefieren endurecedores que consisten exclusivamente en componentes que corresponden a la fórmula I.

25

R_1 significa preferiblemente el radical metilo, n es ventajosamente de 6 a 12. En calidad de derivados de

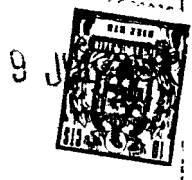
30



ácido susceptibles de reaccionar de ácidos N-alcoholamino-
carboxílicos de la fórmula II, se consideran por ejemplo -
halogenuros, tales como cloruros o bromuros, o ventajosa-
mente ésteres, sobre todo ésteres de alcohol inferior, -
tales como éster metílico o etílico. Ventajosamente, se -
utilizan sin embargo los ácidos propiamente dichos, sepa-
rándose agua durante la condensación. Ejemplos de ácidos -
N-alcoholaminocarboxílicos de la fórmula II son: ácido -
N-metilamino-caproico, ácido N-metilamino-caprílico, ácido
N-metilamino-cáprico, ácido N-metilamino-undecanoico, áci-
do N-metilamino-laurico, así como los compuestos N-etíli -
cos, N-propílicos o N-butílicos análogos. Se prefiere el
ácido N-metil-laurico.

En calidad de poliaminas de la fórmula III se -
prefieren las que, además de los dos grupos amino prima-
rios, no poseen ningún otro grupo que reaccione con resi -
nas epoxídicas. Ejemplos de dichas poliaminas son: 1,2-bis-
(3-aminopropoxi)-etano, 1,3- ó 1,4-bis-(3-aminopropoxi)-
butano, 1,6-bis-(3-aminopropoxi)-hexano, 4,4'-diamino-di-
butil-éter, 1,2-bis-(3-aminopropoxi)-etano, isoforóndiami-
na, sulfuro de bis-(2-aminoetilo), bis-(3-aminopropil)-
metilamina, y también trietilentetramina, 1,6-hexametilen-
diamina, orto-, meta- y para-xililendiamina o sus mezclas
técnicas. Se prefiere la 2,2,4-trimetil-hexametilenodiami-
na.

Se ha de aconsejar, utilizar por cada 1 mol de
ácido N-alcohol-aminocarboxílico (o de sus derivados sus-
ceptibles de reaccionar) al menos 3 moles, (ventajosamente
4 moles) de poliamina, ya que en este caso se obtienen -



5

10

15

20

25

30

productos de condensación que son líquidos a la temperatura ambiente, y por ello pueden ser mezclados con facilidad con la resina epoxídica que ha de ser endurecida. Se hacen reaccionar los productos de partida en estas proporciones cuantitativas preferidas ventajosamente a 170-250°C, por ejemplo durante 2 horas a 225°C, en presencia de un gas protector, tal como nitrógeno. La poliamina en exceso puede ser recuperada después del final de la reacción, por destilación en vacío. Sin embargo, si se hace reaccionar menos de 2 moles de poliamina con 1 mol de ácido N-alcohol-aminocarboxílico, se obtienen productos desde semisólidos hasta sólidos, a la temperatura ambiente, que pueden mezclarse solo con dificultad con resinas epoxídicas, y que por esta causa son poco apropiados para endurecer resinas epoxídicas. Igualmente, solo se obtienen productos de condensación sólidos si, en lugar de los ácidos N-alcohol-aminocarboxílicos de la fórmula II, se utilizan ácidos aminocarboxílicos de cadena más larga no sustituidos en el átomo de nitrógeno.

También es posible utilizar para el endurecimiento de resinas epoxídicas los productos de condensación así obtenidos en forma de aductos con compuestos epoxídicos, que contienen todavía grupos amino libres.

Las resinas epoxídicas que pueden ser endurecidas con los productos de condensación de la fórmula I según el invento, son compuestos con más de un grupo epoxídico por molécula. Su preparación se realiza preferiblemente por acción de epihalohidrinatas o de dihalohidrinatas sobre alcoholes polivalentes o polifenoles mononucleares o polinucleares, especialmente sobre los del



tipo del para, para'-dihidroxidifenil-dimetilmetano, en presencia de álcalis. Además, se pueden obtener dichos compuestos por epoxidación directa de compuestos apropiados con más de un doble enlace por molécula.

5 Los nuevos productos de condensación de la fórmula I se diferencian de las poliaminoamidas antes conocidas, descritas inicialmente, en su estructura química. Poseen, a diferencia de los productos de condensación, por lo demás iguales, no sustituidos en el átomo de nitrógeno del componente de ácido aminocarboxílico, un punto de fusión más bajo y la mayor parte de las veces son líquidos. Por lo tanto, pueden ser bien mezclados con resinas epoxídicas. Las resinas epoxídicas endurecidas con estos productos de condensación se caracterizan, a diferencia de las obtenidas con los agentes de endurecimiento convencionales, por sus excelentes propiedades de dureza y tenacidad. En este caso, son especialmente sorprendentes las excelentes resistencias al impacto con estabilidades frente al calor relativamente altas, las altas resistencias a la tracción y el muy buen comportamiento frente al choque térmico de los epóxidos endurecidos con los nuevos productos de condensación de la fórmula I.

10

15

20

Los siguientes ejemplos explican la preparación y utilización de los nuevos productos de condensación de la fórmula I.

25 Ejemplo 1.- 229,4 g (1 mol) de ácido N-metilamino-laúrico son calentados juntamente con 584,8 g. (4 moles) de trietilen-tetramina, bajo nitrógeno durante 75 minutos, desde 177 a 216°C. En este caso resultan 23 ml. de agua a reacción, que son separados por destilación. Des -

30



pués de enfriar a aproximadamente 100°C, el exceso de amina es separado por destilación bajo un vacío de 0,05 mm. de Hg a una temperatura de la parte inferior de la columna de 119-154°C. y a una temperatura de la parte superior de la columna de 108-120°C. En este caso se recuperan 444 g (3,03 moles) de trietilen-tetramina. El producto de condensación obtenido es líquido a la temperatura ambiente.

5

Ejemplo 2.- 229,4 g (1 mol) de ácido N-metilaminolaurico y 633,2 g (4 moles) de 2,2,4-trimetilhexametilenodiamina producen, al calentar durante 2 horas desde 182 a 224°C, bajo nitrógeno, 16 ml. de agua de reacción. A continuación, pueden separarse por destilación bajo 0,2 mm. de Hg a una temperatura de la parte inferior de la columna de 95-156°C, 481 g (3,03 moles) de amina en exceso (temperatura de la parte superior de la columna 87-93°C). Se obtiene un producto líquido a la temperatura ambiente.

10

15

Ejemplo 3.- En un ensayo análogo al que se describe en el Ejemplo 2, se emplean, en lugar de 4 moles de 2,2,4-trimetilhexametilenodiamina, 2 moles (316,6 g). Durante la condensación resultan, entre 185 y 224°C, 15,7 ml. de agua. Por destilación se recuperan 178 g (1,13 moles) de 2,2,4-trimetilhexametilenodiamina. El producto obtenido es pastoso a la temperatura ambiente.

20

25

Ejemplo 4.- Al calentar 229,4 g (1 mol) de ácido N-metilamino-laúrico con 681,2 g (6 moles) de isoforondiamina bajo nitrógeno desde 191 a 223°C, resultan, en el espacio de 2,5 horas, 15,8 ml. de agua. Por destilación a 0,1 mm. de Hg y a una temperatura de la parte in-

30



ferior de la columna de 108 a 159°C, se recuperan 514,8 g (3,03 moles) de isofoforóndiamina con un punto de ebullición de 97 a 102°C. El producto así obtenido es un líquido viscoso a la temperatura ambiente.

5 Si, en lugar de ácido N-metilamino-laurico, se utiliza uno de los ácidos N-alcoholaminocarboxílicos enumerados a continuación bajo a), y/o en lugar de isofoforóndiamina se utiliza una de las poliaminas indicadas a continuación bajo b), y por lo demás se procede tal como se indica en el ejemplo, se obtienen también productos de condensación líquidos a la temperatura ambiente.

10 a). Acidos N-alcoholamino-carboxílicos.
Acido N-etilamino-laúrico; ácido N-metilamino-caproico, ácido N-metilamino-caprílico, ácido N-metilamino-cáprico, ácido N-metilamino-undecanoico, ácido N-etilamino-undecanoico, ácido N-propilamino-undecanoico, ácido N-isopropilamino-undecanoico, ácido N-butilamino-undecanoico.

20 b). Poliaminas:
bis-(3-aminopropil)-metil-amina, sulfuro de bis-(2-aminoetilo), 1,3- ó 1,4-bis-(3-aminopropoxi)-butano, 1,6-bis-(3-aminopropoxi)-hexano, 4,4'-diamino-dibutil éter.

25 Ejemplo 5: 130 g (0,57 moles) de ácido N-metilamino-laurico y 400 g (2,28 moles) de 1,2-bis-(3-aminopropoxi)-etano son calentados conjuntamente durante 2,25 horas desde 179°C hasta 222°C bajo nitrógeno. En este caso, resultan 10,2 ml. de agua de reacción, que pasan por destilación. A continuación, la amina en exceso es separada por destilación a 0,3 torr, elevándose la temperatura del alambique



hasta 157°C. 296 g de la amina empleada pasan por destilación desde 110 a 125°C. El residuo incoloro solidifica a la temperatura ambiente y puede ser fundido de nuevo a aproximadamente 60°C.

5 Ejemplo 6: 145 g (1 mol) de ácido N-metilaminocaproico y 633 g (3 moles) de 2,2,4-trimetilhexametilenodiamina son calentados bajo nitrógeno durante 2 horas desde 174 a 217°C, separándose por destilación la amina en exceso (546 g) a 0,1 torr y 88-98°C, elevándose la temperatura de la parte inferior de la columna hasta 115°C. El residuo consiste en un aceite incoloro.

10 Ejemplo 7: 217 g (1,5 moles) de ácido N-metilaminocaproico y 696 g (6 moles) de hexametilenodiamina son condensados conjuntamente de modo análogo a como se describe en el ejemplo 6. A continuación, se separa por destilación bajo 0,3 torr la amina en exceso, (555 g), elevándose la temperatura de la parte inferior de la columna hasta 150°C. El condensado queda en forma de un residuo incoloro, sólido a la temperatura ambiente, en una cantidad de 290 g, en el alambique de destilación.

15 Ejemplo 8: 264 g (1,15 moles) de ácido N-metilaminolaurico y 628 g (4,61 moles) de una mezcla técnica de orto-xililendiamina y para-xililendiamina son condensados tal como se describe en el ejemplo 4, separándose por destilación 21 ml. de agua. Después que a continuación se recuperaron por destilación 406 g de diamina bajo 0,4 torr y a una temperatura de la parte inferior de la columna de 120 a 160°C, quedan en el alambique de destilación 452 g de condensado en forma de una sustancia coloreada de amarillo,



sólida, a la temperatura ambiente, con un margen de fusión de 46 a 88°C.

Ejemplo 9. (Ejemplo de aplicación)

5 100 g. de resina epoxídica líquida a base de -
para, para-dihidroxi-difenildimetilmetano y epiclorhidrina
con un equivalente de epóxido de 185 a 200 y una viscosi-
dad de 10.000 a 12.500 cP a 25°C, son bien mezclados a la
temperatura ambiente con un producto de condensación pre-
parado según los ejemplos 1, 2 o 4 a 6 en las proporció-
10 nes cuantitativas indicadas en la tabla siguiente, y son
colados para formar probetas para las normas de ensayo -
indicadas en la columna II de esta tabla. Después de endu-
recer durante 14 horas, las probetas son atemperadas ulte-
riormente durante 4 horas a 120°C y son sometidas a los -
15 ensayos indicados en la columna II. Como productos compa-
rativos se utilizaron sistemas de resina y endurecedor -
usuales en el mercado.

Los resultados se pueden observar en la siguien-
te tabla. De ella se desprende que las resinas epoxídi -
20 cas endurecidas con los endurecedores según el invento -
tienen mejores propiedades de resistencia al impacto que
las que fueron endurecidas con los endurecedores usuales.

25



I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	Norma	Unidad de masa				Plastificado	Poliáminonvercional.	Flexibilizado
Resina epoxídica (Según aplicación)			100 partes en peso.	100 partes en peso.	100 partes en peso.	85 partes en peso.	100 partes en peso.	70 partes en peso.
Agente modificador						15 partes en peso. (Trietileno-tereftalato-1,1,0.)		30 partes en peso de DER 732
Agente endurecedor			Según Eej. 1	Según Eej. 2	Según Eej. 4	Trietileno-tereftalato (Sustancia Comparativa)	Veramid 140	Trietilentetramina
Cantidad de endurecedor.			35,5 partes en peso.	61,5 partes en peso.	63,5 partes en peso.	10 partes en peso.	55 partes en peso.	11 partes en peso.
Resistencia a la tracción.	VSM 77.101	kp/cm ²	740	620	-	850	800	562
Alargamiento	DIN 53.455	%	14	13	-	8,4	11	6,7
Tensión de flexión en la rotura.	DIN 53.452	kp/cm ²	-	-	-	1.000	900	740
Tensión de flexión límite	DIN 53.452	kp/cm ²	1.100	980	1.150	-	-	-
Flecha de flexión.	DIN 53.452	mm.	15	15	15	-	-	-
Resistencia al impacto.	DIN 53.453	cmkp/cm ²	41	134	65	25-30	20-40	57
Estabilidad dimensional en caliente.	Martens	QC	78	58	82	50-60	60-70	42
Dureza 10"	Brinell	kp/cm ²	1.090	990	1.090	1.800	1.500	948
Dureza 60"	Brinell	kp/cm ²	1.040	930	1.030	1.700	1.450	905
Módulo de elasticidad calculado a partir de la flecha de flexión a 3 mm.		kp/cm ²	20x10 ³	19x10 ³	18,6x10 ³	17 x 10 ³	14 x 10 ³	19,8 x 10 ³



Ejemplo 10. (Ejemplo de aplicación)

Para la utilización como endurecedor para el endurecimiento de un barniz de resina epoxídica que contiene disolvente usual, se disuelven 25,6 g. de producto de condensación según el Ejemplo 2 en 30,2 g. de xileno y 10,0 g de n-butanol, y se mezclan bajo agitación con 34,2 g. de resina epoxídica sólida (equivalente de epóxido 450 a 500). La mezcla de reacción así obtenida continúa siendo agitada a continuación durante 1 hora a 80°C.

A un barniz de resina epoxídica que contiene disolvente y que contiene 40% en peso de resina epoxídica (equivalente de epóxido 450-500), se añade para el endurecimiento 60% en peso de la precedente solución de aducto.

Se obtienen barnices que, después de su aplicación, poseen excelentes propiedades mecánicas y muy buena estabilidad frente a productos químicos.

Ejemplo 11. (Ejemplo de aplicación)

Para el empleo como agente de recubrimiento con disolvente se disuelven 25,6 partes en peso de un producto de condensación según el ejemplo 2 y 34,2 partes en peso de resina epoxídica a base de p,p'-didroxi-difenilmetano y epiclorhidrina con un equivalente de epóxido de 455-515 en una mezcla de disolventes compuestas con 30,20 partes en peso de xileno y 10,0 partes en peso de n-butanol y se siguen agitando durante unas dos horas a 50-60°. - Para su aplicación como revestimiento, 60 partes en peso de esta solución de aducto formada en situ se mezclan con 100 partes en peso de una solución al 40% en peso de una resina epoxídica con un equivalente de epóxido de 455-

25 FEB



515. Una vez endurecida, se consiguen revestimientos sorprendentemente resistentes al envejecimiento, con sobresalientes propiedades mecánicas. En una prueba en profundidad según Erichsen y DIN 53 156 de 10,0 mm. se consigue una dureza al péndulo según DIN 53157 de 178.

Ejemplo 12 (Ejemplo de aplicación)

Para su empleo como agente de revestimiento sin disolvente se mezclan a temperatura ambiente, con 50 partes en peso de producto de condensación según el ejemplo 6 y 20 partes en peso de alcohol bencílico, 100 partes en peso de resina epoxídica a base de p,p'-didroxi-difenilmetano y eplicorhidrina con un equivalente de epóxido de 185-200 y una viscosidad de 10.000 a 12.500 centipoises (a 25º). La mezcla que queda inmediatamente lista para su uso posee, como carga de 100 gra. a temperatura ambiente, un tiempo de trabajo de 10 minutos y es apropiada de manera excelente para su aplicación con capas de 2 componentes aplicadas a pistola. Los revestimientos con un espesor de película de 250 micras quedan completamente secos sin coger polvo a temperatura ambiente al cabo de unas 5 horas, y a + 7º, al cabo de unas 25 horas. En estado totalmente endurecido tienen un valor de 10,0 mm. en la prueba de Erichsen (DIN 53 156) y una dureza al péndulo (DIN 53 157) de 181.

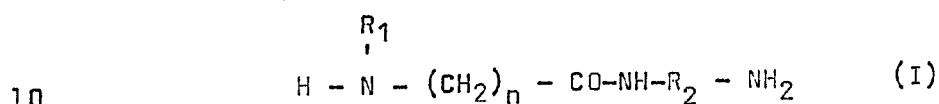
Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza en 5 de Junio de 1.968, bajo el número 8305/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



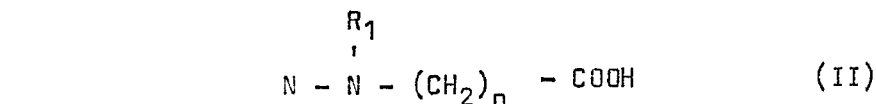
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se -
presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Pa -
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los -
siguientes es:

1). Procedimiento para la preparación de produc -
tos de condensación apropiados como endurecedores para re -
sinas epoxídicas y corresponden a la fórmula I



caracterizado porque se hace reaccionar 1 mol de un áci -
do N-alcohol-aminocarboxílico de la fórmula II



o una mezcla de dichos ácidos N-alcoholamino-carboxílicos,
o de un derivado susceptible de reaccionar de los mismos,
con al menos 1 mol de una poliamina de la fórmula III



o de una mezcla de dichas poliaminas, a temperaturas ele -
vadas, con continua eliminación de los productos de sepa -
ración resultantes, en las cuales fórmulas R_1 significa un
radical alcoholo inferior, R_2 significa un radical hidro -
carbonado divalente alifático, cicloalifático o aromático,
que puede estar interrumpido por puentes de éter, tioéter
y/o puentes amino secundarios o terciarios, y n significa
un número entero de 2 a 12.



2). Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se utiliza ácido N-metilamino-laurico.

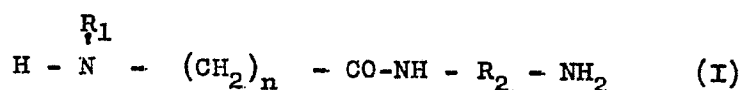
3). Procedimiento según las reivindicaciones 1
y 2, caracterizado porque se utiliza una poliamina de la
fórmula III la cual, además de los dos grupos amino pri-
marios, no posee ningún otro grupo que reaccione con resi-
nas epoxídicas.

4). Procedimiento según la reivindicación 3, ca-
racterizado porque se utiliza 2,2,4-trimetilhexameten-
diamina.

5). Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 4, caracterizado porque se utilizan al menos 3 moles de
poliamina de la fórmula III por cada 1 mol de ácido N-al-
cohol-aminocarboxílico de la fórmula II o de un derivado
susceptible de reaccionar del mismo.

6). Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 5, caracterizado porque se realiza la reacción a tempe-
raturas de 170 a 250°C.

7). Procedimiento para endurecer resinas epoxí-
dicas caracterizada porque en calidad de endurecedor se
utiliza un producto de condensación de la fórmula I



en la que R_1 significa un radical alcohol inferior, R_2
significa un radical hidrocarbonado divalente alifático,
cicloalifático o aromático, que puede estar interrumpido
por puentes éter, tioéter y/o puentes amino secundarios o
terciarios, y n significa un número entero de 2 a 12, o
mezclas de los mismos, o mezclas de dichos productos de -



condensación con endurecedores conocidos.

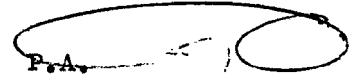
8). Procedimiento para la preparación de productos de condensación apropiados como endurecedores para resinas epoxídicas.

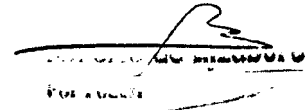
5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,


P.A.


P.A.