

37 1748

31 DI



P.- 42.719

P 4854 Sp.

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN NUEVO AGENTE DE
CURADO PARA RESINAS EPOXIDICAS"
(Clase Internacional C08g)

28.12.71.

31 D



La invención se refiere a nuevos agentes de curado del tipo de amina para resinas epoxídicas, a su preparación, y a su empleo.

5 Las resinas epoxídicas, tales como por ejemplo los poli(éteres de glicidilo) de fenoles o alcoholes polivalentes, son materiales muy conocidos para su empleo en muchas aplicaciones industriales, ya que pueden ser hechos reaccionar con agentes de curado para formar productos insolubles e infusibles que tienen buenas propiedades, tales como resistencia química.

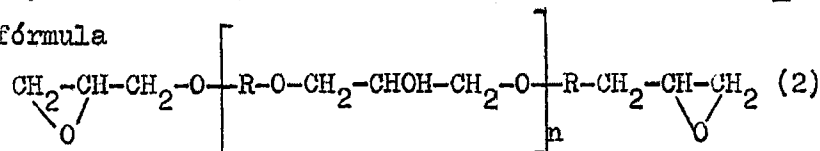
10 Para el curado a temperatura ambiente, los agentes de curado más conocidos son las poliaminas, tales como la etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DTA), sus poliamidas con ácidos grasos poliméricos, y sus aductos con poli(éteres de glicidilo) del difenilol propano. Estos agentes de curado del tipo de aminas son empleados particularmente para revestimientos superficiales, por ejemplo sobre madera, metales férreos y no férreos, y cemento, para proporcionar revestimientos que tienen buena resistencia a la intemperie, al choque mecánico y a la mayoría de las condiciones corrosivas; no obstante, tienen los inconvenientes de que algunos revestimientos son lentos para adquirir resistencia a los disolventes, y de que frecuentemente los revestimientos tienen eflorescencias superficiales (denominado también el fenómeno migración o exudación del agente de curado), o tienden a amarillearse o hacerse blanquecinos por exposición prolongada a la luz, lo que es inaceptable para la mayoría de las aplicaciones industriales. Una desventaja más de los agentes convencionales de curado del tipo de amina es que la velocidad de curado a

371748



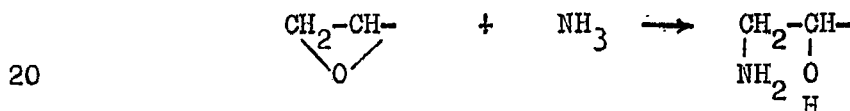
tuído, y unido por la posición para-, tal como p-fenileno o p-ciclohexileno.

La estructura de los nuevos agentes de curado es consecuencia del método de preparación, objeto de esta invención, cuyo método comprende hacer reaccionar un diepóxido de la fórmula



en el que R y n tienen los mismos significados que anteriormente, con amoníaco, que está presente en una cantidad al menos doble de la teórica, para asegurar la reacción de una molécula de amoníaco con un grupo epoxídico; preferiblemente, la cantidad de amoníaco es desde 5 a 1000 moles, y en particular desde 50 a 100 moles, por equivalente de epoxi.

La reacción generalizada de amoníaco en exceso con el grupo epoxídico puede ser representada del modo siguiente:



Empleando amoníaco en exceso se minimiza la formación de grupos amínicos secundarios y terciarios, y de compuestos poliméricos, que frecuentemente tienden a la gelificación o insolubilidad en los disolventes orgánicos. Por tanto, los nuevos agentes de curado según la invención son esencialmente diaminas primarias.

Los diepóxidos de la fórmula (2) anterior, en los grupos epoxídicos, como se explica en la Memoria descriptiva de la Patente de los EE.UU. 3.336.241, y en el Ejem-

371748



5 plo A más adelante. Una ventaja de estos diepóxidos hidro-
genados es el bajo contenido de cloro en comparación con
ésteres de glicidilo similares preparados por reacción de
epiclorhidrina con el alcohol divalente, seguida de des-
hidrohalogenación con álcali.

10 La reacción de los diepóxidos con el amoníaco es
efectuada preferiblemente a temperaturas de entre 20°C y
200°C, y más preferiblemente entre 50°C y 150°C; la pre-
sión puede ser la atmosférica o superior a la atmosféri-
ca, por ejemplo del orden de 10 a 25 kg/cm², tal como
15 17'5 kg/cm². Se prefiere llevar a cabo la reacción en un
disolvente volátil, para facilitar el mezclado, reducir
la viscosidad, y facilitar el cambio de calor en la mez-
cla de reacción. Los diepóxidos tales como los descritos
20 son materiales de líquidos viscosos a sólidos, en gene-
ral, a temperatura ordinaria; pueden ser calentados para
conseguir una viscosidad suficientemente baja, pero pre-
feriblemente son disueltos en un disolvente volátil, como
alcoholes, tales como metanol, etanol, ciclohexanol, o
25 éteres, como el dioxano, éter dietílico, éter monometili-
co de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol
("Cellosolve"), éter monobutílico de etilenglicol, éter
metilfenílico, tetrahidrofurano, y sus mezclas, tal como
una mezcla de metanol y tetrahidrofurano.

25 Los nuevos agentes de curado de la invención tienen
una excelente solubilidad en éteres de monoalcoholo de
etilenglicol, tales como el éter monoetílico de etilen-
glicol, y en las cetonas tales como la acetona y la metil-
-etil-cetona; pueden ser disueltos también en otros disol-
30 vientes orgánicos volátiles que se emplean en formulacio-



31

nes para revestimientos superficiales basadas en resinas epoxídicas.

La invención es ilustrada por algunos ejemplos. Si no se indica otra cosa, las partes y tantos por ciento de los mismos son en peso.

5

EJEMPLO I

10

a) 1400 ml. de metanol y 340 g. de amoníaco fueron introducidos en un autoclave de 3,7 litros. La disolución fué calentada a 70°C, y fué añadida una disolución de 100 g. de poliglicidil éter de 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil) propano, que tenía un índice de epóxido de 0,52 eq/100 g, en 400 ml. de metanol, durante un periodo de 3,5 horas a una temperatura de reacción de 60-70°C. Los componentes volátiles fueron separados por destilación bajo presión reducida. El producto era un líquido inodoro y transparente como el agua; era soluble en éter monoetílico de etilenglicol. Su análisis era el siguiente:

15

	Contenido de nitrógeno, % en peso	5,86
	Basicidad total, eq/100 g.	0,44
20	Aminas primarias, eq/100 g.	0,44
	Aminas secundarias, eq/100 g. menos de	0,001
	Aminas terciarias, eq/100 g.	0,003

25

b) En un autoclave de 3,7 litros fueron introducidos 1890 ml. de metanol y 500 g. de NH₃, y fueron calentados a 50°C, agitando al mismo tiempo. En un recipiente separado, 200 g. de producto hidrogenado, preparado según el método descrito en el Ejemplo A (índice de epóxido, 0,511 eq/100 g.) fueron disueltos en 200 ml. de metanol e introducidos por bombeo en el recipiente de presión, a un caudal de 7 ml/min. La reacción fué continuada durante 1 ho-

30

371748



ra a 50°C, la temperatura fué aumentada hasta 70°C duran-
 te 1 hora, y después la mezcla de reacción fué enfriada.
 El producto de reacción fué aislado de la disolución por
 destilación bajo presión reducida. El análisis del produc-
 5 to, que era un líquido inodoro, transparente como el agua
 y soluble en Cellosolve, dió un contenido total de nitró-
 geno de 5,49% en peso (contenido de aminas secundarias
 + aminas terciarias, 0,003 eq/100 g.; de aminas primarias,
 0,39 eq/100 g.)

10 EJEMPLO II

A una disolución enfriada (7°C) de 2250 ml. de me-
 tanol, 750 ml. de tetrahidrofurano y 287 g. (16,9 moles)
 de amoníaco, fué añadida una disolución de 32,5 g de éter
 diglicidílico de 2,2-bis(4-hidroxigenil) propano (índice
 15 de epóxido. 0,52 eq/100g) en 32,5 ml. de tetrahidrofurano.
 La mezcla se dejó reaccionar durante 5 días a temperatura
 ambiente. El producto de reacción fué aislado bajo presión
 reducida. El análisis del producto, que era un sólido blan-
 co inodoro, soluble en Cellosolve, era el siguiente:

20	Basicidad total, eq/100 g.	0,431
	Amina terciaria, eq/100 g.	0,0014
	Amina primaria, eq/100 g.	0,428
	Amina sec. + terciaria, eq/100 g.	0,003

EJEMPLO III

25 1400 ml. de metanol y 510 g. de NH₃ fueron introdu-
 cidos en un autoclave de 3,7 litros. La disolución fué
 calentada hasta 70°C, agitándola al mismo tiempo. En un
 recipiente separado, 200 g. de éter diglicidílico de
 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano (índice de epóxido, 0,541
 30 eq/100 g.) fueron disueltos en 200ml. de dioxano, y después

371748



se añadieron 700 ml. de metanol, agitando al mismo tiempo. La disolución fué introducida por medio de una bomba en el recipiente de presión, a un caudal de aproximadamente 3-7 ml./min., a una temperatura de 70°C. Después, la temperatura fué aumentada a 100°C durante 1 hora. Una vez enfriado, el producto de reacción fué aislado por destilación bajo presión reducida. El análisis del producto, que era inodoro, transparente como el agua, y soluble en Cellosolve, era el siguiente:

10	Contenido de nitrógeno, % en peso	6,07
	Basicidad total, eq/100 g.	0,43
	Amina primaria, eq/100 g.	0,43
	Amina secundaria, eq/100 g. menos de	0,001
	Amina terciaria, eq/100 g.	0,002

15 EJEMPLO IV

1400 ml. de metanol y 171 g. de NH_3 fueron introducidos en un autoclave de 3,7 l. La disolución fué calentada a 70°C, agitando al mismo tiempo. Una disolución de 132 g. de un poliéter de glicidilo sólido de bisfenol A (punto de fusión 65-75°C, índice de epóxido, 0,20 eq/100 g.) en 150 ml. de tetrahidrofurano y 200 ml. de metanol, fué introducida por bombeo en el recipiente de presión durante un período de 3 horas. Una vez enfriado, el producto de reacción fué aislado por destilación bajo presión reducida. El análisis del producto, que era un sólido inodoro frágil, soluble en Cellosolve, era el siguiente:

25	Contenido de nitrógeno, % en peso	2,55
	Basicidad total, eq/100 g.	0,174
	Amina secundaria+terciaria, eq/100 g.	0,002
30	Amina primaria, eq/100 g.	0,172

371748

EJEMPLO V

1400 ml. de metanol y 171 g. de amoníaco fueron introducidos en un autoclave de 3,7 l. La disolución fué calentada a 70°C. Una disolución de 250 g. de poliéter de glicidilo sólido de bisfenol A (punto de fusión, 95-105°C, índice de epóxido 0,10 eq/100 g) en 270 ml. de tetrahidrofurano y 200ml. de metanol, fué introducida por bombeo en el recipiente de presión, durante un período de 4,5 horas. Una vez enfriado, el producto de reacción fué aislado por destilación bajo presión reducida. El análisis del producto, que era un sólido de color ámbar, inodoro y frágil, soluble en Cellosolve, era el siguiente:

Basicidad total, eq/100 g. 0,083

La presente solicitud que corresponde a la formulada en Estados Unidos de América, con fecha 23 de Septiembre de 1.968, bajo el número 761.824, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar un nuevo agente de curado para resinas epoxídicas, consistente en un compuesto soluble de diamina primaria, de la fórmula

371748

31



6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el disolvente volátil es una mezcla de metanol y tetrahidrofurano.

5 7.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN NUEVO AGENTE DE CURADO PARA RESINAS EPOXIDICAS.

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

p.a.

31 DIC. 1971

Alberto de la Haza
For/Poder,

371748

TRR/.-