

382571



382571

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE 609 609
SUBCLASE c
f

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
RHEINPREUSSEN AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en Homberg/Ndrh., Baumstr. 31 (ALEMANIA); por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES SINTETICOS Y RESINAS PARA BARNICES A PARTIR DE COMPUESTOS GLICIDILICOS NITROGENADOS BASICOS Y ANHIDRIDOS DE ACIDO DICARBOXILICO".

-----ooo000ooo-----

5 El invento concierne a un procedimiento para la preparación de materiales sintéticos o resinas para barnices por reacción de compuestos glicidílicos nitrogenados básicos con anhídridos de ácidos dicarboxílicos, eventualmente en presencia de resinas alcídicas y/o de disolventes.

10 Ya es sabido, para la preparación de materiales sintéticos, partir de epóxidos nitrogenados básicos y hacer reaccionar éstos con agentes endurecedores. En calidad de agentes endurecedores son habituales predominantemente anhídridos de ácidos dicarboxílicos, pero se pueden utilizar tam

382571



5 también alcoholes, ácidos carboxílicos, fenoles, isocianatos, amina-
nas, aldehidos y compuestos similares polifuncionales. De acuer-
do con el procedimiento de la memoria de patente alemana 1.132.148
se obtienen compuestos N-diepoxicídicos apropiados para esto, ha-
ciendo reaccionar aminas aromáticas primarias libres con epiclor
hidrina, y tratando al producto con lejías acuosas, ventajosa-
mente a la temperatura ambiente y eventualmente en benceno o to-
lueno en calidad de disolvente. De manera similar, se obtienen,
de acuerdo con la memoria de patente alemana federal 1.132.146,
10 diepóxidos alifáticos básicos, si se parte de aminas alifáticas
libres.

De acuerdo con la memoria de patente alemana federal
1.206.915, la preparación de compuestos epóxicídicos aromáticos
puede tener lugar también por reacción de aminas aromáticas o
15 de N-alcohol-N-aril-aminas con epiclorhidrina en presencia de
un disolvente, que forma con agua mezclas azeótropas por debajo
de 100°C.

Una propuesta propia de la firma solicitante (patente
alemana federal solicitud de patente R 46.680 IV d/39 c),
20 prevé elevar la viscosidad de resinas alcídicas, que deben ser-
vir como resinas para barnices, mezclándolas con 0,1 hasta 10
partes en peso de un compuesto glicidílico que contiene nitró-
geno, que tiene al menos dos grupos glicidilo unidos al nitró-
geno, y condensando posteriormente a temperaturas entre 20 y
25 200°C hasta la viscosidad deseada. Para este procedimiento se
deben utilizar especialmente N-diglicidil-isopropilamina y/o
N,N'-diglicidil-N,N'-diisopropil-1,3-diamino-2-hidroxiopropano.

382571



5 En la preparación de materiales sintéticos y resinas para barnices a base de resinas epoxídicas es deseable frecuentemente que se puedan emplear mezclas de resina y endurecedor con baja viscosidad en el margen por debajo de 500 centipoises. Tales mezclas de resina y endurecedor poco viscosas pueden apogtar consigo las ventajas de una mayor aptitud para admitir carga, mejor capacidad de humedecimiento, una aptitud para ser trabajadas con mayor facilidad y mayor penetración. Además con ello es posible trabajar sin disolventes.

10 En lo posible, dichas mezclas de resina y endurecedor deben ser suficientemente reactivas para poder endurecerse totalmente en caliente en el tiempo más corto que sea posible.

15 Como resinas epoxídicas se pueden emplear para tales mezclas de resina y endurecedor poco viscosas, entre otros, los éteres diglicidílicos del 4,4'-dioxidifenilpropano, etilénglicoldiglicidiléter y compuestos glicidílicos polivalentes similares. Además es sabido que compuestos epoxídicos nitrogenados básicos del tipo de la N-diglicidilbutilamina tienen una baja viscosidad, y por consiguiente, pueden ser utilizados también para la preparación de mezclas de resina epoxídica y endurecedor poco viscosas.

20 En calidad de endurecedor para tales mezclas poco viscosas se pueden utilizar convenientemente anhídridos de ácidos dicarboxílicos líquidos o semisólidos, por ejemplo anhídrido de ácido isooctenilsuccínico, anhídrido de ácido dodecilsuccínico o el producto isómero líquido del anhídrido de ácido tetrahydroftálico o derivados sustituidos del anhídrido de ácido

25

382571



tetrahidroftálico o ácidos isomerginicos, dado que contribuyen en las mezclas a obtener una baja viscosidad y comunican buenas propiedades a las resinas endurecidas de este modo.

5 No obstante, una gran desventaja de los anhídridos de ácido dicarboxílico consiste en que éstos reaccionan sólo con mucha lentitud en caliente con la mayor parte de las resinas epoxídicas usuales, por ejemplo con los compuestos glicidílicos del 4,4'-dioxidifenilpropano. Este modo de reacción lento se hace especialmente observable, naturalmente, en el caso de las mezclas líquidas de resina y endurecedor, dado que en estas están presentes en efecto compuestos epoxídicos poco viscosos y por consiguiente también de bajo peso molecular, que deben recorrer un camino de endurecimiento relativamente largo hasta el endurecimiento total.

10

15 Así, por ejemplo, una mezcla de 1 equivalente epoxídico de 4,4'-dioxi-difenil-propan-diglicidiléster y de 0,9 moles de isómero líquido del anhídrido de ácido tetrahidroftálico no se endurece en 16 horas a 80°C. Apenas se puede comprobar un comienzo de endurecimiento.

20 Una mayor reactividad la muestran los anhídridos de ácido dicarboxílico frente a los compuestos glicidílicos nitrogenados básicos del tipo de la N-diglicidil-butilemina. Sin embargo, en muchos casos todavía no se considera como suficiente la reactividad de tales mezclas.

25 Se ha encontrado ahora que en la reacción de los compuestos N-glicidílicos con anhídridos de ácido dicarboxílico, se puede llegar a velocidades de endurecimiento esencialmente

382571

87 AG



mayores, si se parte de mezclas de resina epoxídica que consisten en 10 hasta 90% en peso de N,N'-diglicidil-N,N'-dialcohol-1,3-diamino-2-hidroxiopropano y en 10 hasta 90% en peso de N-diglicidil-alcoholamina. Estas mezclas no son enteramente solubles en agua, a diferencia de la mayor parte de los compuestos de N,N'-diglicidil-N,N'-dialcohol-1,3-diamino-2-hidroxiopropano.

Tal como se puede deducir de la recopilación del Ejemplo 1, las mezclas de acuerdo con el invento se endurecen y gelifican de modo varias veces más rápido que los compuestos N-diglicidílicos puros (véase el Ejemplo 1). Son todavía más intensamente superiores con relación a las resinas epoxídicas a base de compuestos diglicidílicos del 4,4'-dioxidifenilpropano, dado que, a diferencia de éstas ya se endurecen a 80°C en 0,5 hasta 16 horas sin aceleradores adicionales. Además, los barnices producidos a partir de las mezclas de acuerdo con el invento muestran un elevado brillo, buenas estabilidades frente al agua y a los productos químicos y buenas durezas finales (véase el Ejemplo 2). Los materiales sintéticos obtenidos a partir de estas tienen buenas propiedades de resistencia mecánica (véase Ejemplo 3).

La utilización de los anhídridos de ácido dicarboxílico en forma líquida es muy esencial, dado que en el caso del empleo de anhídridos de ácidos dicarboxílicos sólidos, por ejemplo de anhídrido de ácido ftálico, un mezclado homogéneo de los componentes es posible sólo en caliente. En este caso se llega sin embargo con facilidad a una gelificación prematura indesea-

38257

07



ble y a un endurecimiento previo de las mezclas muy reactivas.

Las combinaciones de resina epoxídica y anhídrido de acuerdo con el invento son apropiadas, cargadas por ejemplo con polvo fino de cuarzo o con otros materiales de carga, para la producción de cuerpos moldeados colados, por ejemplo en la producción de masas coladas por centrifugación.

Sin embargo, pueden encontrar utilización también como combinaciones de resina de barniz para la producción de barnices de secado en aire o barnices de secado en estufa.

Para este fin, pueden ser combinadas también con resinas alcídicas, y eventualmente pueden ser provistas también con adiciones de disolvente (véase Ejemplo 2).

También es posible una utilización en calidad de pegamentos o para la modificación de plastómeros, durómeros y elastómeros. Para algunos fines es conveniente someter a las combinaciones de resina, antes del endurecimiento, a una condensación previa con compuestos reactivos apropiados, por ejemplo con 0,1 hasta 0,3 moles de dimetilhidantoína, de un fenol polivalente o de un anhídrido de ácido dicarboxílico (véase Ejemplo 4). Esta combinación de baja viscosidad, corto tiempo de gelificación, endurecimiento más rápido y buenas propiedades finales, es sorprendente en el caso de las combinaciones de resina epoxídica de acuerdo con el invento.

Los grupos hidroxilo secundarios prestan una contribución sorprendentemente alta a la reactividad y a las propiedades finales de las resinas, sin elevar demasiado la viscosidad.

Un efecto adicional consiste también en que las combi

382571

07 AGO



5 naciones de resina de acuerdo con el invento en unión con los
anhídridos de ácido dicarboxílico líquidos, junto con su eleva
da velocidad de endurecimiento en caliente tienen además una
"duración en recipiente abierto" relativamente larga a 20°C, lo
cual puede influir muy favorablemente en la técnica de trata-
10 miento. Existe además la posibilidad de modificar ampliamente
las propiedades de los materiales sintéticos que se preparan de
acuerdo con el invento, por ejemplo, prolongar la "duración en
recipiente abierto" o mejorar la flexibilidad, mezclándolos con
compuestos glicidílicos polivalentes que reaccionan más lenta-
mente del tipo del Dian (= 4,4'-dihidroxi-difenilpropano). Para
este fin, ya es suficiente usualmente una adición de la resina
sintética de Dian de 5 a 10% en peso. Sin embargo, se puede mez-
clar la resina sintética de Dian con 5 a 10% en peso de los ma-
15 teriales sintéticos preparados de acuerdo con el invento, y ace-
lerar esencialmente de este modo la velocidad de endurecimien-
to de la mezcla que contiene predominantemente resina sintéti-
ca de Dian.

20 EJEMPLO 1

Velocidades de endurecimiento en el endurecimiento de diferen-
tes combinaciones de resina epoxídica libres de disolventes con
anhídridos de ácido dicarboxílico.

Realización del ensayo:

25 1 equivalente gramo del compuesto epoxídico fué mez-
clado a fondo, eventualmente primero con el alcohol y luego con
el anhídrido de ácido dicarboxílico.

Las mezclas fueron investigadas en cuanto a sus tiem-
por de gelificación y luego fueron extendidas sobre placas de

382571

87



vidrio para formar películas de 100 μ , fueron endurecidas y ensayadas tal como se indica.

En calidad de compuestos epoxídicos se emplearon:

DIPA = N-diglicidil-isopropilamina

5 DDDH = N,N'-diglicidil-N,N'-diisopropil-1,3-diamino-2-hidroxipropano.

10	Ensayo número	Anhídrido de ácido dicarboxílico (en cada caso 0,9 moles)	Compuesto epoxídico (en cada caso 1 EE)*	Adición	Condiciones de endurecimiento	Tiempo de gelificación a 100°C en minuto	Dureza de péndulo de acuerdo con König en segundos
	1	Anhídrido de ácido dodecilsuccínico	DIPA	-	30 minutos a 120°C	35	6
15		"	Mezcla de DIPA/DDDH 50/50	-	"	17	131
	2	Anhídrido de ácido isooc-tenil succínico	DIPA	-	30 minutos a 120°C	18	110
20		"	Mezcla de DIPA/DDDH 50/50	-	"	7,5	184
	3	Isómero líquido del anhídrido de ácido tetrahidroftálico	DIPA	-	60 minutos a 60°C	16	19
25		"	Mezcla de DIPA/DDDH 50/50	-	"	4,5	117

* = equivalente de epóxido.

382571



EJEMPLO 2

Endurecimiento de películas húmedas a base de resina epoxídicas, anhídrido de ácido dicarboxílico y resina alcídica.

	Mezcla de 50% en peso de N-diglicidil isopropilamina y 50% en peso de N,N'-diglicidil-N,N'-diisopropil-1,3-diamino-2-hidroxiopropano	Isómero del anhídrido de ácido tetrahidroftálico	Anhídrido de ácido ftálico aceite de ricino-soja-resina alcídica (42% de aceite) (38% de AAF)**	Endurecimiento	Dureza de péndulo de acuerdo con König en minutos
5					
10	1,0 equivalentes de epóxido	0,9 moles	0,0 g	60 minutos a 80°C	212
	"	"	125 g	"	184
	"	"	250 g	"	138

15 ** = anhídrido de ácido ftálico

EJEMPLO 3

Resistencias a la flexión de cuerpos moldeados colocados a base de combinaciones de resinas epoxídicas libres de disolvente y anhídridos de ácido dicarboxílico.

20 Realización del ensayo:

La combinación de resina epoxídica fué eventualmente reticulada previamente, después fué mezclada con el anhídrido de ácido dicarboxílico y el material de carga, fué colada para formar barras de probeta normalizadas, fué endurecida totalmente en caliente y fué ensayada.

25

382571



Combinación de resina epoxídica	Reticulación previa con	Anhídrido de ácido dicarboxílico	Material de carga	Resistencia a la flexión en kp/cm ² .
1 EE de mezcla a base de 50% en peso de N-diglicidil-isopropil amina y 50% en peso de N,N'-diglicidil-N,N'-diisopropil-1,3-diamino-2-hidroxiopropano	- 0,1 moles de Dian 0,1 moles de dimetilhidantoína (60 minutos a 120°C)	Isómero del anhídrido de ácido tetrahidrofáltico "	Por mezcla 400% en peso de polvo fino de cuarzo "	16 horas a 80°C. 488 " 527 " 494
Dian-diglicidílica	-	"	"	" ningún endurecimiento

N O T A

=====

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

15

1.- Procedimiento para la preparación de materiales sintéticos y resinas para barnices a partir de compuestos glicidílicos nitrogenados básicos y anhídridos de ácido dicarboxílico, eventualmente en presencia de resinas alcídicas y/o de disolventes, caracterizado porque en calidad de compuesto glicidílico se utiliza una mezcla de 10 a 90% en peso de N,N'-diglicidil-N,N'-dialcohol-1,3-diamino-2-hidroxiopropano y 90 a 10% en peso de N-di-(2,3-epoxipropil)-alcoholamina.

20

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de radical alcoholilo se utiliza en los compuestos glicidílicos el grupo isopropilo.

25

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos glicidílicos son mez

382571



clados con 4,4'-dihidroxidifenilpropandiglicidileter.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los anhídridos de ácido dicarboxílico, añadidos en calidad de endurecedores de manera de por si conocida, son utilizados en estado líquido o semisólido a la temperatura ambiente.

5

5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES SINTETICOS Y RESINAS PARA BARNICES A PARTIR DE COMPUESTOS GLICIDILICOS NITROGENADOS BASICOS Y ANHIDRIDOS DE ACIDO DICARBOXILICO".

10

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 AGO. 1970

Juanos