

384053



Cas 6861/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P.C.
CLASE <u>608</u>
SUBCLASE <u>G</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 DE RESINA EPOXIDA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los revestimientos de resina epóxida endurecidos en frío, estables frente a los disolventes y hechos a base de compuestos aromáticos de resina epóxida (por ejemplo, de éter diometan-diglicidílico) son conocidos y se distinguen generalmente por buena resistencia a los ácidos inorgánicos y orgánicos, a los álcalis, al agua y a algunos disolventes orgánicos. Esta resistencia puede aumentarse todavía si los revestimientos se templan ulteriormente a temperaturas elevadas. En algunos casos puede lograrse también una mejora de la resistencia a los

384053



disolventes recurriendo a la adición de pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, de tolueno).

Los agentes endurecedores que entran en cuenta para el endurecimiento de los revestimientos a base de resinas epóxicas aromáticas dotados de resistencia a los

5. disolventes están en su mayoría estructurados a base de poliaminas alifáticas, aductos de poliaminas alifáticas, aductos de aminas aromáticas o cicloalifáticas, modificadas, o poliaminoamidas y poliaminoimidazolinás.

10. La resistencia de tales revestimientos, en especial frente a los disolventes orgánicos, se manifiesta más o menos tan sólo frente a las bencinas, los alcoholes superiores, los plastificantes de ftalato y los hidrocarburos terpénicos, pero no, por ejemplo, frente a las cetonas,

15. los alcoholes inferiores, los hidrocarburos clorados y aromáticos, los glicoles o los ésteres.

Ahora se ha descubierto que los revestimientos con composiciones de éteres poliglicídílicos de viscosidad baja, especialmente alifáticos, lo mismo

20. que poliaminas cicloalifáticas. líquidas y/o poliaminas cicloalifáticas sólidas, que a la temperatura del ambiente forman con los éteres poliglicídílicos de viscosidad baja, especialmente alifáticos, una fase líquida homogénea, presentan en función de endurecedores una resistencia a

25. los disolventes asombrosamente alta, muy superior a la de

384053



los revestimientos empleados hasta ahora en la práctica.

- Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para la preparación de revestimientos de resina epóxida que se distinguen por buena estabilidad frente a los disolventes orgánicos, y en particular frente al tricloroetileno, caracterizado por endurecerse a la temperatura del ambiente composiciones líquidas y endurecibles de :
5. 1) un éter poliglicídilico o poli-(beta-metilglicídilico), líquido, de un poliol alifático que contiene
  10. a lo menos cuatro grupos OH y a lo menos cinco átomos de carbono (de preferencia, 5 a 12 átomos de carbono) en la cadena hidrocarbúrica alifática, eventualmente interrumpida por átomos de oxígeno, y 2) una poliamina cicloalifática o cicloalifático-alifática que contiene a lo menos un
  15. grupo amínico primario y que forma a la temperatura del ambiente una fase líquida homogénea con el éter poliglicídilico 1).

- Para la preparación de revestimientos de resina epóxida endurecibles en frío y con gran resistencia a los disolventes se han acreditado en especial los éteres poliglicídilicos de los alcoholes siguientes: D-sorbita, diglicerina,
20. pentaeritrita y dipentaeritrita.

- La preparación de tales éteres poliglicídilicos por condensación en una o dos etapas de los polialcoholes con epíclorohidrina está descrita, por ejemplo, en la pa-
- 25.

384053



- tente francesa n<sup>o</sup> 1 097 112 y en la patente norteamericana n<sup>o</sup> 2 581 464. Por estos procedimientos pueden prepararse con buen rendimiento y calidad sobre todo los éteres poliglicídicos de glicoles inferiores. Menos aptos son estos
5. procedimientos conocidos para la preparación de los éteres glicídicos de polioles polivalentes que a la temperatura del ambiente son sólidos, pues aparecen dificultades crecientes a medida que aumentan la equivalencia de hidroxilo y el punto de fusión. Para preparar los compuestos poliglicídicos indicados en la tabla que se adjunta es apto en
10. especial el procedimiento de la solicitud de patente española n<sup>o</sup> 374.257, que describe la reacción del compuesto polihidroxílico con epiclorohidrina en presencia de 1,4-dioxano.
15. Para la preparación de los revestimientos según este invento son aptos también los productos de glicidilación de los polioles referidos en los que no todos los grupos OH están glicidilados, es decir, los éteres poliglicídicos que tienen todavía grupos OH libres en cantidad secundaria.
20. En concepto de componentes endurecedores son aptas las poliaminas cicloalifáticas líquidas, preferentemente de viscosidad baja, como, por ejemplo, la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina ("isoforon-
25. diamina"), el bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano o

384053



el N-ciclohexil-1,3-diaminopropano. Pero pueden emplearse también como endurecedores poliaminas cicloalifáticas sólidas que a la temperatura del ambiente formen una fase líquida homogénea con los ésteres poliglicidílicos que se  
5. utilicen; por ejemplo, la 9-metil-10-gamma-aminopropildecahidro-1,8-naftiridina o el 3,9-bis-(gamma-aminopropil)-2,4,8,10-tetroxaspiro[5.5]-undecano.

Las poliaminas alifáticas no son aptas a causa de su reacción exotérmica demasiado alta y de su resistencia insuficiente al agua, y lo mismo las poliaminoamidas y las poliaminoimidazolinas, a causa de su viscosidad inherente en parte alta y su resistencia más escasa al agua.  
10.

Los revestimientos sin disolvente así preparados tienen viscosidad baja y a la temperatura del ambiente se endurecen por lo general al cabo de 10 horas. Las películas resultantes presentan gran dureza superficial, brillo y una flexibilidad mediana. Son transparentes y no tienen ninguna alteración de la superficie.  
15.

Si se quiere pueden añadirse a las composiciones endurecibles aceleradores del endurecimiento de las aminas, sobre todo fenoles, bases de Mannich o aminas heterocíclicas (como el 2,4,6-tris-(dimetil-amino-metil)-fenol, la aminoetilpiperacina o el 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano), con lo cual se mejoran también las propiedades de fluencia.  
20.  
25. Además, pueden agregarse todavía a las masas de revestimiento

384053



substancias tensioactivas, para reducir la tensión superficial.

Las composiciones endurecibles y exentas de disolventes volátiles a base de resina epóxida líquida y la parte equivalente de poliaminas cicloalifáticas líquidas pueden contener todavía otros suplementos usuales, como materias de relleno, pigmentos, colorantes o extensores líquidos. Estas materias de revestimiento pigmentadas se distinguen por gran brillo y estabilidad extraordinariamente alta del colorido.

Como es lógico, resulta también posible añadir a los revestimientos de resina epóxida preparados según este invento porciones de disolvente de volatilidad rápida (como, por ejemplo, metiletilcetona, tolueno o acetona) sin que ello empeore las propiedades de las películas; no obstante, con estas medidas no se consigue ninguna ventaja técnica.

La aplicación de los materiales de revestimiento preparados según este invento se efectúa de manera ordinaria, por extensión a pincel, enrase con rodillo o pulverización a pistola sobre substratos previamente limpiados, si bien la aplicación a pistola se efectúa preferentemente por medio de aparatos para dos componentes.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. En

384053



estos ejemplos se emplearon los compuestos poliglicidílicos siguientes, con las especificaciones que se indican:

	Eter poliglicidílico	Equivalen- te de epó- xido por kg	Viscosidad según Hoeppler a 25°C	Contenido de cloro saponifi- cable, en %
5.	A Eter poliglicidílico de D-sorbita	5,2	6000 cP	1,2
10.	B Eter poliglicidílico de diglicerina	6,7	480 cP	0,7
	C Eter poliglicidílico de pentaeritrita	7,2	480 cP	0,3
15.	D Eter poliglicidílico de dipentaeritrita	5,4	9800 cP	0,8

#### EJEMPLO 1

Se mezclan 100 partes de éter poliglicidílico de dipentaeritrita (Eter poliglicidílico D) con 35 partes de bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano y se aplica la mezcla a un substrato de acero. Esta mezcla presenta una viscosidad según Hoeppler, a 25°C, de

= 8 =

384053



- 2000 centipoises, una duración de uso (100 cc) de 12 horas, un tiempo de secado hasta polvo de tres horas y un endurecimiento completo al cabo de 8 horas, siempre a 20°C y con 65% de humedad relativa. Después de siete
5. días de endurecimiento a 20°C, la superficie de la película presenta una dureza según Persoz de 300 segundos . Al cabo de tres meses de carga a la temperatura del ambiente, las películas no presentan ningún ataque del tricloroetileno, el etilglicol, el etanol (al 95 %),
10. el benceno, la bencina o la tetralina y son ligeramente atacadas por inmersión en acetona o acetato de etilo.

#### EJEMPLO 2

- Se mezclan 100 partes de éter poliglicídico de pentaeritrita (éter poliglicídico C) con
15. 46 partes de bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano y se aplica la mezcla. Esta presenta una viscosidad según Hoeppler de 300 centipoises a 25°C, una duración de uso (100 cc) de 16 horas, un tiempo de secado hasta polvo de 5 horas y un endurecimiento completo de 10 horas. La
20. dureza superficial según Persoz es, después de 7 días a 20°C, de unos 250 segundos y el ahondamiento según Erichsen DIN 53 156 de 4 a 5 mm después de 8 semanas a 20°C.

Al cabo de tres meses de inmersión en disol-



- ventes a la temperatura del ambiente, las películas no presentan ningún ataque de tricloroetileno, acetato de etilo, etilglicol, etanol (al 95 %), benceno, bencina, tetralina, agua destilada y agua de mar. Frente a la acetona aparece una estabilidad condicionada de la película.
- 5.

EJEMPLO 3

- Procediendo como en el Ejemplo 2, se mezclan 100 partes de éter poliglicidílico de pentaeritrita (éter poliglicidílico C) con 31 partes de bis-(3-metil-4-amino-ciclohexil)-metano y 4 partes de 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol y se aplica la mezcla.
- 10.

- Con viscosidad casi semejante a la de la mezcla del Ejemplo 2, el endurecimiento completo de la aquí preparada se produce ya a las 7 horas. Casi igual es también la estabilidad de las películas endurecidas frente a los disolventes, mientras que la estabilidad frente al agua está ligeramente empeorada.
- 15.

EJEMPLO 4

- Se mezclan 100 partes de éter poliglicidílico de D-sorbita (Eter poliglicidílico A) con 33 partes de bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano y se aplica la
- 20.

384053



- mezcla a un substrato de acero que se ha tratado con chorro de arena. La mezcla presenta una viscosidad según Hoespler de 6600 centipoises a 25°C, una duración de uso (100 cc) de 2 1/4 horas, un tiempo de secado hasta polvo de 5 horas y un endurecimiento completo de 6 horas, siempre a 20°C y con 65% de humedad relativa.
- 5.

El revestimiento, de 200 micras de espesor, presenta, después de 8 semanas de conservación a 60°C, un ahondamiento según Erichsen DIN 53 156 de 5 a 6 mm.

10. Después de tres meses de inmersión en disolventes, a la temperatura del ambiente, las películas no tienen ningún ataque del benceno, la bencina, la tetralina y el agua y están ligeramente atacadas por el acetato de etilo, el etilglicol, el etanol (al 95 %) y
15. el tricloroetileno.

#### EJEMPLO 5

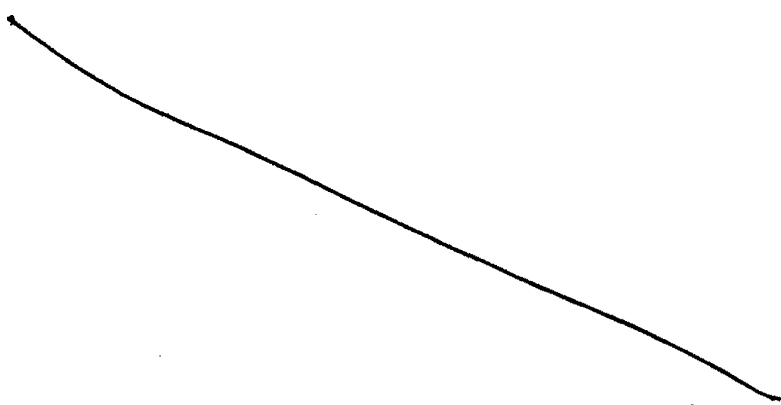
- Se mezclan 100 partes de éter poliglicídico de diglicerina (Eter poliglicídico B) con 42 partes de bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano y se aplica la mezcla a un substrato de acero. Esta mezcla presenta un viscosidad según Hoespler de 800 centipoises a 25°C, una duración de uso de 2 1/4 horas y un tiempo de secado hasta polvo de 5 horas y necesita unas 8 horas para el endurecimiento completo. El revestimiento se distingue, des-
- 20.

384053



- pués de 7 días de endurecimiento a 20°C, por una dureza superficial según Persoz de 270 segundos y, al cabo de 8 semanas, por un ahondamiento según Erichsen DIN 53 156 de 4 a 5 mm. Después de tres meses de inmersión en disolventes, a la temperatura del ambiente, las películas carecen de todo ataque del benceno, la bencina a la tetralina y aparecen relativamente resistentes<sup>a</sup> la acetona, el acetato de etilo, el etilglicol y el dicloroetileno.
- 5.

EJEMPLO 6

10. Se mezclan 100 partes de éter poliglicídico de pentaeritrita (Eter poliglicídico C) con 40 partes de 9-metil-10-gamma-aminopropil-decahidro-1,8-naftiridina, que se ha fundido a 60°C, y se aplica la mezcla. La película, endurecida a 20°C y con 65 % de humedad relativa del aire, presenta, en espesor de 200 micras, un tiempo de endurecimiento total de 6 horas y un tiempo de secado hasta polvo de 10 horas. La dureza superficial según Persoz es de 40 segundos al cabo de un día y de 80 segundos al cabo de siete días. El ahondamiento según Erichsen DIN 53 156 es de 3,5 mm después de 7 días de endurecimiento a 20°C.
- 15.
- 20.
- 

384053



EJEMPLO 7

- Se mezclan 100 partes de éter poliglicídico de pentaeritrita (Eter poliglicídico C) con 51 partes de 3,9-bis-(gamma-aminopropil)-2,4,8,10-tetroxaspiro[5.5]-undecano, que se ha fundido a 50°C. El tiempo de gelación de esta preparación, es para una cantidad de 100 cc, de 65 minutos a 20°C. Las películas endurecidas a 20°C y con 65% de humedad relativa del aire están totalmente endurecidas al cabo de tres horas y secas
5. hasta polvo al cabo de 6 horas. La dureza según Per-  
10. soz es de 30 segundos después de un día y de 55 segundos después de 7 días. El ahondamiento según Erichsen DIN 53 156 es de 6,2 mm después de 7 días de endurecimiento a 20°C.

N O 384053



Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 14.637/69 del 29.9.68 y del 14 de Agosto de 1970.

1. Procedimiento para la preparación de revestimientos de resina epóxida, que se distinguen por buena estabilidad frente a los disolventes orgánicos, caracterizado por endurecerse a la temperatura del ambiente composiciones líquidas y endurecibles de:

10. 1) un éter poliglicidílico o poli-(beta-metil-glicidílico) líquido de un poliol alifático que contiene a lo menos 4 grupos OH y a lo menos 5 átomos de carbono (de preferencia, 5 a 12 átomos de carbono) en la cadena hidrocarbúrica alifática, eventualmente interrumpida por átomos de oxígeno, y
15. 2) una poliamina cicloalifática o cicloalifático-alifática que contiene a lo menos un grupo amínico primario y que a la temperatura del ambiente forma con el éter poliglicidílico
20. 1) una fase líquida homogénea.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en concepto de componente endurecedor, una poliamina líquida a la temperatura del ambiente

*hpi*

**384053**



cicloalifática o cicloalifático-alifática, que contiene a lo menos un grupo amínico primario.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse una composición que además contiene suplementariamente un disolvente orgánico.

10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, en concepto de componente de resina epóxida, los éteres poliglicidílicos de la diglicerina, de la pentaeritrita, de la dipentaeritrita o de la D-sorbita.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en concepto de poliamina, el bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano.

15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en concepto de poliamina, la 9-metil-10-gamma-aminopropil-decahidro-1,8-naftiridina.

20. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en concepto de poliamina, el 3,9-bis-(gamma-aminopropil)-2,4,8,10-tetroxaspiro[5,5]-undecano.

8. Procedimiento según las reivindicaciones

*fy.*

384053



1 a 7, caracterizado en que la composición contiene además un acelerador del endurecimiento para los endurecedores poliamínicos.

5. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que la composición contiene además pigmentos inorgánicos u orgánicos y/o materias de relleno.

10. Procedimiento para la preparación de revestimientos de resina epoxida.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 Septiembre 1970

JAIME ISERN

B. D.  
  
FIRMADO POR JOSÉ SANZ HERNÁNDEZ

ky.