

402643

12 MAYO



P.- 50.539

OZ 444

402643

Memoria descriptiva

Int. Cl.: C08G

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

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

entidad ~~nacionalidad~~ suiza

con domicilio en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza

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

(Clase Internacional C08g, C07c)

402643

12 MAR 1972



5 El presente invento concierne a nuevos productos de condensación, a un procedimiento para su preparación, así como a la utilización de estos productos de condensación como agentes endurecedores para resinas epoxídicas.

10 En la bibliografía especializada y de patentes se describieron diferentes procedimientos para el endurecimiento de resinas epoxídicas, que se basan en la utilización de productos de condensación de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos y poliaminas en calidad de agentes endurecedores. Tales procedimientos se describieron, entre otros lugares, en las patentes alemanas federales números 972.757 y 1.105.611, en la patente francesa 1.157.453, en la patente británica 789.108 y en la DAS 1.074.856, 1.079.320 y 1.089.544.

15 De acuerdo con los datos de estas citas bibliográficas, estos productos de condensación poseen estructuras de aminoamida, de imidazolina o de aminoimidazolina. Su utilización en calidad de agentes endurecedores, en comparación con la utilización de poliaminas no modificadas, debe aportar una serie de ventajas: a causa de su menor volatilidad, los productos se mostrarán durante el tratamiento menos desagradables y menos perjudiciales para la salud. Además, también serán menos tóxicos. Por causa de su utilización, aparecerá durante la -

10.4.72

402643

12 M



reacción de endurecimiento un menor calentamiento espon-
táneo y las resinas epoxídicas endurecidas con ellos se
mostrarán menos quebradizas y frágiles.

5 A pesar de las ventajas indicadas, no obstan-
te, sólo las aminoamidas obtenidas a partir de ácidos -
grasos dimerizados, que se encuentran en el comercio ba-
jo nombres tales como Versamide, Reammide, Casamide, -
han alcanzado importancia práctica. Todos los otros con-
10 densados, sobre todo también los condensados con poliimi-
nas preparados a partir de ácidos monocarboxílicos y di-
carboxílicos alifáticos lineales usuales, apenas se uti-
lizan en la realidad.

15 Una de las razones esenciales de este estado
de cosas se pudo encontrar en el hecho de que con los -
productos últimamente citados, las ventajas logradas en
comparación con los endurecedores simplemente amínicos
no eran capaces de compensar el más elevado precio. Es-
te mayor precio se origina por el hecho de que además de
20 los costos de fabricación también resultan considerables
costos de materiales para proporcionar los necesarios -
ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos. Tal como es -
sabido, en las oxidaciones de cicloalcanos con aire pa-
ra formar cicloalcanoles y cicloalcanonas que se llevan
a cabo a gran escala técnica resultan subproductos, que
25 consisten en mezclas complejas de ácidos monocarboxíli-

10.4.72



cos, ácidos dicarboxílicos, ácidos oxicarboxílicos y -
 otros productos en parte no identificados. Resultan tam-
 bién subproductos, con una composición no obstante dife-
 rente, en la oxidación de cicloalcanoles y cicloalcano-
 nas con ácido nítrico para formar los correspondientes
 ácidos dicarboxílicos. Los procesos técnicamente más im-
 portantes de este tipo son la oxidación de ciclohexano
 con aire para formar ciclohexanol y ciclohexanona y la
 oxidación ulterior de estos productos con ácido nítrico
 para formar ácido adípico. No obstante, también la oxi-
 dación análoga de ciclododecano ha alcanzado importancia
 industrial en los últimos tiempos.

Las cantidades de estos subproductos son muy
 considerables. En la oxidación de ciclohexano con aire
 para formar ciclohexanol y ciclohexanona resulta por -
 ejemplo de un 10 hasta un 20% del ciclohexano oxidado -
 en forma de subproductos. Un análisis aproximado de uno
 de tales subproductos se reproduce seguidamente:

Acido butírico	3 - 5 % en peso
Acido valeriánico	17 - 21% en peso
Acido caproico	5 - 7 % en peso
Acido succínico	3 - 5 % en peso
Acido glutárico	6 - 8 % en peso
Acido adípico	15 - 18% en peso
Acidos oxicaproicos	24 - 30% en peso

402643

12:00:00 1972

Productos no identificados 14 - 18 % en peso

5 La mayor parte de las veces, una separación de dichas mezclas para la recuperación de los componentes individuales es antieconómica. Dado que hasta ahora tampoco se encontró ninguna otra utilización - para dichos subproductos y su eliminación es difícil, deben ser quemados como residuos de modo antieconómico, lo cual conduce a la contaminación adicional del ambiente.

10 Se ha encontrado ahora, de modo sorprendente, que se pueden preparar productos de condensación, que por ser productos residuales son extraordinariamente baratos y además son sobresalientemente apropiados como agentes endurecedores para resinas epoxídicas, si se condensan con aminas alifáticas polivalentes los subproductos susceptibles de reaccionar con aminas primarias y secundarias, que resultan en la oxidación de cicloalcanos.

15 La fácil realización de este procedimiento es sorprendente, dado que los antedichos subproductos no sólo consisten en complicadas mezclas de componentes en parte todavía no identificados, sino que también resultan de procesos que han sido hechos ampliamente óptimos en atención a la recuperación de cicloalcanos, cicloalcanonas, ácidos dicarboxílicos, que

25
10.4.72

402643

12



es extraña a la finalidad de utilización del presente caso.

5 Esto último se puede mostrar de modo muy llamativo: el ácido butírico, el ácido adípico y el subproducto designado como "mezcla de ácidos residuales B", descrito más abajo con mayor exactitud, fueron condensados conjuntamente de acuerdo con el mismo método en cada caso con 2 moles de la amina alifática: trietilentetramina por cada mol de grupo carboxilo, separándose a continuación por destilación la amina que no había reaccionado. Los tres productos de condensación así obtenidos y, como sustancia comparativa adicional también la trietiléntetramina propiamente dicha, fueron mezclados con una resina epoxídica para colada a base de 2,2-bis-(para-hidroxifenil)-propano ("bisfenol A") y epiclorhidrina con un peso equivalente de epóxido de 195 en proporciones tales que siempre, con la mayor exactitud posible, estaba presente un grupo epoxido por cada átomo de hidrógeno amínico. Esta proporción no se pudo calcular con exactitud en el caso del condensado obtenido a partir de la mezcla de ácidos residuales B, por lo cual con este producto se formularon una serie de mezclas (véase siguiente tabla). Después de endurecer las cargas durante 12 horas a 20°C y a continuación durante 4 -

5

10

15

20

25

10.4.72

402643



horas a 120°C se encontraron las siguientes resisten-
cias al impacto de acuerdo con la norma DIN 53.453.

	Producto de conden- sación (agente en- durecedor)	g de producto de con- densación por 100 g de resina epoxídica (bisfenol A)	Tenacidad al impacto
5	TETA	13,4	8,7 cm.kp/cm ²
	Condensado de áci- do butírico + TETA	29,6	15 cm.kp/cm ²
	Condensado de áci- do adípico + TETA	26,4	8 cm.kp/cm ²
10	Condensado de áci- dos residuales B + TETA	36,5 40 45 55	23 24 39 21

TETA = trietiléntetramina.

15 En todos los casos, en lo que se refiere a
la resistencia al impacto, el condensado a base de -
los ácidos residuales se mostró superior a los con-
densados obtenidos a partir de componentes homogéneos.
Este efecto sinérgico resulta sorprendente.

20 Una de las ventajas de los productos de -
condensación de acuerdo con el invento se debe a sus
bajas presiones de vapor. Por esta razón los produc-
tos se muestran durante el tratamiento como menos -
perjudiciales para la salud, menos peligrosos y menos
25 molestos que las aminas polivalentes alifáticas uti-

10.4.72



lizadas para su preparación. Además de ello, su sensibilidad frente al dióxido de carbono y a la humedad del aire es significativamente menor que la de las poliaminas alifáticas. Algunos de los productos susceptibles de ser preparados de acuerdo con el invento tienen a la temperatura ambiente viscosidades de solo unos pocos Poises, por lo cual pueden ser transformados de modo especialmente fácil juntamente con resinas epoxídicas líquidas.

Desde luego, ya se conocían agentes endurecedores con propiedades similarmente buenas, pero jamás han podido ser preparados éstos de un modo aunque sólo fuese casi igual de rentable.

Los productos de condensación producidos de acuerdo con el invento pueden ser considerados por lo tanto a fin de cuentas como agentes endurecedores poliamínicos grandemente refinados o ennoblecidos, que en general contienen aproximadamente 50% y más de los citados subproductos de la oxidación de cicloalcanos, que hasta ahora carecían de valor, en forma químicamente combinada. Ya que, tal como se desprende de la siguiente descripción del procedimiento, su preparación se puede llevar a cabo con pequeño gasto, los productos obtenidos de acuerdo con el invento resultan más baratos que las amidas de partida, que ya

402643

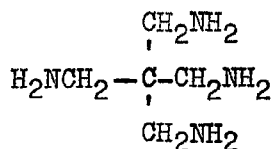
12



de por sí tienen un precio favorable.

Correspondientemente, los condensados de acuerdo con el invento son importantes sobre todo también para las aplicaciones en las cuales predominan puntos de vista de economía y rentabilidad. Revestimientos de carreteras, recubrimientos de suelos, etc., constituyen ejemplos de tales aplicaciones.

En calidad de aminas para la preparación de los productos de condensación de acuerdo con el invento se pueden emplear en principio todas las aminas alifáticas polivalentes, por ejemplo el compuesto



Los mejores resultados se obtienen, no obstante, en el caso de utilizar aminas de la fórmula I



En esta:

A significa un radical alcohileno inferior que tiene al menos 2 átomos de carbono, que está unido a los miembros contiguos con dos átomos de carbono diferentes; y n significa 2 a 6, especialmente 2



a 4. Los grupos A que aparecen n veces pueden ser iguales o diferentes. Se trata por lo tanto de aminas que en la práctica son designadas como "polialcoholenpoliaminas".

5

De tales aminas se prefieren la dietiléntriammina, la trietiléntetramina y la bis-(3-aminopropil)-imina.

10

Como subproductos, de acuerdo con la definición, de la oxidación de cicloalcanos para la preparación de los productos de condensación de acuerdo con el invento sirven en primer lugar los subproductos que resultan en muy grandes cantidades durante

15

la oxidación de ciclohexano, metilciclohexano o clododecano con oxígeno del aire. Estos son separados de los productos principales de esta oxidación de modo ventajoso por extracción con soluciones acuosas de álcalis, y a continuación son aislados por acidificación y extracción de las soluciones acuosas,

20

de modo que entonces se tienen a disposición principalmente productos con reacción ácida sobre todo ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos. En tal caso hay que tener en cuenta que la composición del subproducto aislado, y por consiguiente también las propiedades del condensado preparado a partir del mismo, no sólo dependen del tipo del cicloalcano oxidado,

25

402643



del agente de oxidación y de la forma de llevar a ca
bo el proceso de oxidación, sino también del disol-
vente utilizado en la extracción de los subproductos
a partir de la solución de álcali acidificada.

5 Así, por ejemplo, en la oxidación de ciclo
hexano con aire, se obtienen subproductos de acuerdo
con la tabla precedente, si el extracto acuoso-alca
lino es extraído después de la acidificación con me-
tiletiletetona. No obstante, si en esta extracción se
10 utiliza ciclohexano, se aísla un producto que contie
ne más cantidad de ácidos monocarboxílicos y menos -
cantidad de ácidos dicarboxílicos que en el caso de
utilizarse metiletiletetona.

15 Otros subproductos que pueden ser hechos -
reaccionar con las citadas aminas para formar conden
sados utilizables de acuerdo con el invento, resul-
tan en la oxidación de cicloalcanonas y cicloalcano-
les (que se obtienen por oxidación de cicloalcanos -
con oxígeno), por medio de ácido nítrico. Estos, des-
20 pués de separar por cristalización los ácidos dicarbo
xílicos preparados de este modo, se encuentran en so
lución en las aguas madres y pueden ser recuperados -
desde éstas mediante concentración por evaporación,
o bien por cristalización o extracción adicionales.
25 Los subproductos así obtenidos contienen, entre otras

402643



cosas, cantidades especialmente grandes de ácidos di
carboxílicos.

5 Tal como se desprende de lo antedicho, los
subproductos a utilizar de acuerdo con el invento re
sultan dentro de una gama muy grande de composicio-
nes. De este modo, es posible preparar, sobre esta -
base y por elección de la amina apropiada, una gran
cantidad de condensados con las más diferentes propie-
dades, de modo que para cada finalidad de utilización
10 se pueda hallar un condensado especialmente apropia-
do. Eventualmente, se pueden mezclar entre sí antes
de la condensación también subproductos de diferentes
orígenes, con el fin de lograr combinaciones especia-
les de propiedades, o se pueden mezclar entre sí con
15 condensados diferentes.

Se obtienen agentes endurecedores especial-
mente apropiados, si se hacen reaccionar las aminas
preferidas con los subproductos preferidos.

20 En principio existe también la posibilidad
de desplazar la composición de los subproductos cita-
dos en un sentido deseado con ayuda de métodos cono-
cidos, tales como destilación, cristalización o ex-
tracción. Por otro lado también se pueden lograr mo-
dificaciones de los condensados obtenidos agregando
25 a los subproductos utilizados de acuerdo con el inven-

10.4.72

402643

12



to aditivos tales como por ejemplo ácidos grasos.

5 Para la preparación de los productos de con-
densación de acuerdo con el invento, los componentes
de partida son empleados en una proporción tal que -
por cada equivalente de grupo ácido susceptible de -
ser valorado por acidimetría del producto residual -
10 utilizado se presenten al menos dos grupos amino de
la poliamina. No obstante, la mayor parte de las ve-
ces se emplean 2 a 8 moles de la poliamina por equi-
valente de ácido, ya que de este modo se obtienen -
condensados menos viscosos con mejor aptitud para -
ser transformados. Cantidades de amina todavía mayo-
res no conducen en general a ninguna modificación -
15 esencial de las propiedades de los condensados, pero
van en detrimento de la rentabilidad del procedimien-
to.

20 Para la realización de la condensación se
calientan preferiblemente los componentes de partida
conjuntamente bajo un gas protector, preferiblemente
nitrógeno, durante 1 a 6 horas a temperaturas entre
150 y 330°C. De este modo se separa por destilación
el agua formada durante la reacción.

25 Basándose en el nivel de conocimientos ac-
tuales, se debe suponer que en estas condensaciones
los grupos carboxilo y amino presentes reaccionan -

402643

12



5 con formación de amidas, y que en este caso también
resultan estructuras de imidazolina, sobre todo en -
el caso de utilizarse mayores temperaturas de conden-
sación. No obstante, dado que las mezclas empleadas
para la reacción contienen todavía un gran número de
10 otros grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo
y carbonilo, se ha de suponer que durante la con-
densación se desarrollan además otras reacciones, -
acerca de cuya naturaleza hoy día solo se pueden es-
tablecer suposiciones.

15 Los productos de condensación obtenidos -
del modo descrito pueden ser empleados directamente
como agentes endurecedores para resinas epoxídicas.
No obstante, con frecuencia se preferirá separar des-
de el producto de condensación, por destilación, even-
tualmente bajo vacío, la amina que no haya reacciona-
do. Esto ocurre sobre todo cuando se presenta todavía
después de la reacción una cantidad relativamente -
grande de amina libre. El producto de condensación -
20 que se ha de utilizar de acuerdo con el invento resul-
ta en este caso como residuo de destilación. La ami-
na separada por destilación puede ser utilizada evi-
dentemente de nuevo en una subsiguiente carga, pudien-
do realizarse el procedimiento también en forma con-
25 tinua.

10.4.72

402643

12



Las resinas epoxídicas que pueden ser endu
recidas con los productos de condensación a utilizar
de acuerdo con el invento son compuestos que tienen
más de un grupo epóxido por molécula. Su preparación
se efectúa preferiblemente por acción de epihalohidri
5 nas o dihalohidrinas sobre alcoholes polivalentes o
fenoles mononucleares o polinucleares, especialmente
los del tipo del 2,2-bis-(para-hidroxifenil)-propano
("bisfenol A") en presencia de un álcali. Además, se
10 pueden obtener tales compuestos por epoxidación direc
ta de compuestos apropiados con más de un doble enla
ce por molécula.

Dado que no es conocida con exactitud la -
composición y la estructura de los productos de con-
15 densación de acuerdo con el invento, la proporción -
de mezcla de resina epoxídica y de producto de con-
densación de acuerdo con la definición, que se ha de
utilizar para la producción de masas endurecibles -
con las propiedades deseadas para cada caso, debe -
20 ser determinada de modo empírico. La preparación de
las antedichas masas endurecibles se efectúa de mane
ra generalmente conocida simplemente mezclando la re
sina epoxídica a la temperatura ambiente, eventual-
mente también a temperatura ligeramente elevada, con
25 uno de los productos de condensación de acuerdo con

10.4.72

402643

12 MAY 1972



el invento. Estas mezclas pueden contener además otros componentes, tales como materiales de carga, pigmentos, colorantes, agentes aceleradores, plastificantes o diluyentes reactivos, etc.

5

10

15

Para la preparación de pinturas de dos componentes que contienen disolventes son apropiados sobre todo los llamados aductos "in situ" de los condensados de acuerdo con el invento. Tales aductos son preparados, según es sabido, haciendo reaccionar el agente endurecedor con compuestos epoxídicos en una cantidad que no es suficiente para la formación de productos reticulados, preferiblemente en presencia de disolventes. Poco antes de la aplicación, estos aductos "in situ" son mezclados luego con la cantidad de resina epoxídica que falta para el endurecimiento total, la mayor parte de las veces en forma de una solución.

20

25

El endurecimiento de las mezclas de resina epoxídica y productos de condensación ya se desarrolla a la temperatura ambiente con desprendimiento de calor. Este puede ser acelerado por medio de calentamiento. Con algunos de los sistemas se ha mostrado como ventajoso efectuar también un atemperamiento ulterior de los productos terminados a 70°C hasta 150°C para desarrollar de modo total las deseadas propieda

10.4.72

402643

12



des. En otros casos, sobre todo cuando no es posible un atemperamiento ulterior, se muestra como útil también la adición de uno de los agentes aceleradores - de por sí conocidos.

5 Los siguientes ejemplos explican el invento.

Como resina epoxídica se utiliza en todos los ejemplos una resina a base de 2,2-bis-(para-hidro-xifenil)-propano y epiclorhidrina.

10

Obtención de los ácidos de partida (que son hechos - reaccionar con las aminas de acuerdo con la definición para formar los - agentes endurecedores a utilizar de acuerdo con el invento).

15

I. Se oxida ciclohexano con aire a 160°C y 10 atmósferas de presión en presencia de 1 ppm. de Co en forma de naftenato de cobalto, de modo que resulta - un grado de transformación de 6,5% (referido al ciclohexano). El producto de reacción es lavado con - una lejía de sosa acuosa al 10%, y la fase acuosa es acidificada con ácido sulfúrico. De la mezcla acidificada, a continuación

20

a) una de las mitades es extraída con ciclohexano. - Después de la eliminación del ciclohexano se obtiene

25

10.4.72

402643



una "mezcla de ácidos A" con un índice de acidez de 422 (mg de KOH/g de mezcla de ácidos) y un peso equivalente de ácido de 133 g;

5 b) la otra mitad es extraída con metiletilcetona. -
Después de la eliminación de la metiletilcetona se -
obtiene una "mezcla de ácidos B" con un índice de -
acidez de 435 (mg de KOH/g de mezcla de ácidos) y un
peso equivalente de ácido de 129 g.

10 Si esta mezcla de ácidos B es destilada a
90°C y 3 Torr se obtiene la mezcla de ácidos A.

15 II) Se oxida ciclohexano con aire a 185°C y -
una presión de 15 atmósferas manométricas en ausencia
de catalizadores hasta que se alcanza un grado de -
transformación de 4%. El producto de reacción es lava
do con una lejía de sosa acuosa al 10% y la fase acuosa
es acidificada con ácido sulfúrico. De la solución
acidificada

20 a) se extrae una de las mitades con metiletilcetona.
Después de la eliminación del disolvente se obtiene
una "mezcla de ácidos C" con un índice de acidez de
362 (mg de KOH/g de mezcla de ácidos) y un peso equi
valente de ácido de 155 g;

25 b) la otra mitad es extraída primero con ciclohexano
y a continuación con metiletilcetona. A partir del -
extracto en metiletilcetona se elimina el disolvente.

10.4.72

402643



12 1972

Se obtiene una "mezcla de ácidos D" con un índice de acidez de 300 (mg de KOH/g de mezcla de ácidos) y un peso equivalente de ácido de 187 g.

5 III) Se oxida ciclododecano con aire a una presión ligeramente elevada y a 180°C en presencia de compuestos de boro, tales como ácido bórico. Después de un previo lavado con agua con el fin de efectuar la separación del ácido bórico, las porciones ácidas de la mezcla de reacción fueron separadas por lavado con
10 solución acuosa de álcali. Dado que en estas aguas de lavado alcalinas también están emulsionadas porciones neutras (por ejemplo ésteres), estas aguas son hervidas durante 2 horas, con el fin de saponificar los ésteres presentes. Las aguas de lavado alcalinas son
15 diluidas luego con agua y enfriadas a la temperatura ambiente. La cantidad principal de las porciones neutras precipita y puede ser separada por filtración. Con el fin de retirar desde las aguas de lavado alcalinas las restantes porciones neutras, el producto
20 filtrado es extraído luego varias veces con metiletilcetona. La fase alcalina acuosa es luego acidificada con ácido sulfúrico y los ácidos carboxílicos puestos en libertad son extraídos con metiletilcetona. A partir del extracto se elimina el disolvente. Se obtiene una "mezcla de ácidos E" con un índice de aci-

10.4.72



dez de 255 (mg de KOH/g de mezcla de ácidos) y un peso equivalente de ácido de 220 g.

Ejemplo 1.

5 A) Preparación del producto de condensación (agente endurecedor)

En un matraz de tres bocas de 3 litros se cargan 1168 g (8 moles) de trietiléntetramina. El matraz está provisto de un termómetro, un puente de -
10 destilación y un tubo de introducción de N₂. Se añaden 266 g (2 equivalentes) de "mezcla de ácidos A". Durante la adición de la mezcla de ácidos la temperatura interior sube hasta 100°C. La mezcla de reacción es calentada luego, en el espacio de 4 horas, bajo N₂,
15 hasta 200°C. El agua de condensación comienza a separarse por destilación a una temperatura del producto de 160 a 170°C. Pasan por destilación 59 g de agua de condensación y porciones neutras. A continuación se separan por destilación 925 g de amina en exceso con
20 un vacío de 0,2 mm y a una temperatura de colas hasta de 150°C. Quedan como residuo 450 g de producto oleoso de color amarillo claro con un índice de amina de 634 mg de KOH/g de producto y una viscosidad a 25°C de 520 cP.

25 B) Endurecimiento de resina epoxídica.

402643

12 MAR 1972



5 Se preparan las siguientes mezclas a partir de una resina epoxídica líquida (índice de epóxido: 0,52 equivalentes /100 g de resina; viscosidad a 25°C; 11.000 cP) y el agente endurecedor descrito en el párrafo precedente, en las proporciones ponderales indicadas en la tabla indicada a continuación, y se endurecen durante 12 horas a 20°C y durante 4 horas a 120°C. Las tenacidades al impacto y las estabilidades dimensionales en caliente de acuerdo con Martens de los cuerpos de ensayo totalmente endurecidos (120 mm x 10 mm x 15 mm) son:

g de endurecedor 100 g de resina epoxídica	Tenacidad al impacto (DIN 53.453) (Kp.cm/cm ²)	Temperatura según Martens (DIN 53.458) (°C)
30	13	76
33,8	27	71
40	17	68
45	23	63

20 Para la utilización del producto de condensación preparado de acuerdo con este Ejemplo (agente endurecedor) en el caso de empleo para barnices de resina epoxídica de 2 componentes se preparan las siguientes mezclas:

25 a) Para la preparación de una solución de aducto "in



situ" se mezclan 45,0 partes en peso del agente endu
recedor preparado de acuerdo con este Ejemplo, 24,0
partes en peso de xileno y 6 partes en peso de n-bu
tanol, con agitación, con 25,0 partes en peso de una
5 resina epoxídica sólida (índice de epóxido: 0,195-0,22,
punto de reblandecimiento: 64-74°C, equivalente de -
epóxido: 500). A continuación la mezcla de reacción
es agitada ulteriormente a 80°C durante 1 hora.

De este modo se obtiene una solución de -
10 aducto "in situ" al 70% con un equivalente de H de -
165 y una viscosidad de 956 cP a 25°C.

A 100 partes en peso de un barniz de resina
epoxídica que contiene disolventes, la cual contiene
15 50% en peso de la resina epoxídica precedentemente -
descrita (equivalente de epóxido: 500, etc.) se aña-
den con el fin de efectuar el endurecimiento 16,5 -
partes en peso de la precedente solución de aducto.
El disolvente consiste en 25 partes en peso de mez-
20 cla técnica de xilenos, 10 partes en peso de metil
isobutilcetona, 5 partes en peso de etilenglicolmono
metiléter, 5 partes en peso de metilisobutilcarbinol
y 5 partes en peso de una solución al 55% de resina
de melamina en n-butanol. Después de la aplicación y
del endurecimiento a fondo se obtienen revestimientos
25 con superficies de película brillantes y exentas de

402643

12 MAY 1972



defectos.

b) 100 partes en peso de una resina epoxídica líquida (índice de epóxido: 0,52 equivalente por 100 gramos de resina; viscosidad a 25°C : 11.000 cP) son mezcladas con 34 partes en peso del agente endurecedor precedentemente descrito y 20 partes en peso de alcohol bencílico. El barniz exento de disolvente obtenido proporciona, después del endurecimiento a fondo, superficies de película exentas de pegajosidad y libres de defectos.

Propiedades de las películas obtenidas.

1) Transcurso del endurecimiento.

Se determina el aumento de la dureza superficial de acuerdo con la norma DIN 53.157; dureza de péndulo de acuerdo con König a 20°C; los cuerpos de ensayo son placas de vidrio recubiertas.

Sistema de resina epoxídica y agente endurecedor	Tiempo de endurecimiento en días.					
	1	2	3	7	14	21

a) Sistema que contiene disolvente con agente endurecedor de aducto	61	120	120	137	172	172	
b) Sistema libre de disolventes					81	120	148

1) Espesor de película en seco 100/um

2) Espesor de película en seco 300/um

402643



2) Penetración según Erichsen

Se investigan la elasticidad, la expansibilidad y la capacidad de adherencia de las películas de acuerdo con el método de Erichsen (norma DIN - 53.156). Los cuerpos de ensayo son chapas de hierro recubiertas de 110 x 70 x 1 mm.

5

Sistema de resina epoxídica - agente endurecedor	Tiempo de endurecimiento en días.		
	7	14	21

10

	1)		
a) Sistema que contiene disolvente con agente endurecedor de aducto	10,2	10,1	10,1
	2)		
b) Sistema libre de disolventes		7,6	7,5

15

- 1) Espesor de película en seco 80-90 μm .
- 2) Espesor de película en seco 300 μm .

3) Ensayo de la cetona

20

Cón el fin de evaluar el comportamiento de las películas frente a disolventes orgánicos, se efectúa el "ensayo de la cetona", en este caso la película endurecida se introduce durante 20 minutos en metilisobutilcetona. El reblandecimiento es controlado mediante el ensayo de la dureza de péndulo.

25

10.4.72

402643

12 1972



Sistema de resina epoxídica y agente endurecedor Dureza de péndulo de acuerdo con König (norma DIN 53.157) Antes del ensayo de la cetona 3) Después del ensayo de la cetona 2)

5	a) Sistema que contiene disolvente con agente endurecedor de aducto	172	171
	b) Sistema libre de disolvente	148	147
10	1) Espesor de película en seco: 100 μm		
	2) Espesor de película en seco: 300 μm		
	3) Después de 21 días de tiempo de endurecimiento.		

Ejemplo 2.

15 399 g de mezcla de ácidos A (3 equivalentes) y 618 g (6 moles) de dietiléntriamina son condensados conjuntamente del mismo modo que en el Ejemplo 1, pasando por destilación 109,5 g de agua de condensación, porciones neutras y amina. El resto de la amina en -

20 exceso es separado a continuación por destilación con un vacío de 0,2 mm y a una temperatura de colas hasta de 140°C. La cantidad de la amina separada por destilación asciende a 405,5 g. El rendimiento es de 502 g de producto oleoso de color pardo claro, que -

25 permanece como residuo, con un índice de amina de -

10.4.72

402643



359 mg de KOH/g de producto y tiene una viscosidad a 25°C de 1060 cP.

Las siguientes mezclas son preparadas a partir de una resina epoxídica líquida a base de bigfenol A (índice de epóxido: 0,52 equivalentes/100 g de resina; viscosidad a 25°C : 11.000 cP) y el producto descrito en este Ejemplo y se endurecen durante 12 horas a 20°C y durante 4 horas a 120°C. Las tenacidades al impacto y las estabilidades dimensionales en caliente de acuerdo con Martens de los cuerpos de ensayo endurecidos totalmente (120 mm x 10 mm x 15 mm) ascienden a :

<u>g de producto de condensación</u> 100 g de resina epoxídica	Tenacidad al impacto (DIN 53.453) (Kp. cm/cm ²)	Temperatura según Martens (DIN 53.458) (°C)
---	---	---

37,7

16

72

45

19

60

Ejemplo 3.

532,0 g (4 equivalentes) de mezcla de ácidos A y 2336,0 g (16 moles) de trietilentetramina son condensados conjuntamente a 250-270°C. La condensación y la subsiguiente destilación de la amina en exceso se llevan a cabo de igual modo que en el Ejemplo 1.

402643 12 MAY 1972



224 g de agua de condensación, porciones neutras y -
aminas pasan por destilación durante la condensación.
La cantidad total de la amina recuperada asciende a
1580 g. El rendimiento es de 663,5 g de producto oleo
5 so de color amarillo claro, que queda como residuo,
con un índice de amina de 634 mg de KOH/ g de produc
to y una viscosidad a 25°C de 173 cP.

Las siguientes mezclas son preparadas a par
tir de una resina epoxídica líquida a base de bisfenol
10 A (índice de epóxido: 0,52 equivalentes/100 g de re-
sina; viscosidad a 25°C: 11.000 cP) y el producto -
descrito en este Ejemplo, y son endurecidas durante
12 horas a 20°C y durante 4 horas a 120°C. Las tena-
cidades al impacto y las estabilidades dimensionales
15 en caliente de acuerdo con Martens de los cuerpos de
ensayo totalmente endurecidos (120 mm x 10 mm x 15 -
mm) son :

<u>g de producto de condensación</u> 100 g de resina epoxídica	Tenacidad al impacto (DIN 53.453) (Kp.cm/cm ²)	Temperatura según Martens (DIN 53.458) (°C)
37	20	76
40	21	74

Ejemplo 4.

25 322 g (2,5 equivalentes) de mezcla de áci-

402643



5 dos B y 730 g (5 moles) de trietiléntetramina son -
condensados conjuntamente. La condensación y la sub-
siguiente destilación de la amina en exceso se lle-
van a cabo de modo exactamente igual que en el Ejem-
plo 1. Durante la condensación pasan por destilación
85 g de agua de condensación y porciones neutras. La
cantidad de la amina separada por destilación ascien-
de a 417 g. El rendimiento es de 550 g de producto -
muy viscoso de color pardo, que queda como residuo,
10 con un índice de amina de 331 mg de KOH/g de produc-
to y una viscosidad a 25°C de 260 P.

15 Las siguientes mezclas son preparadas a -
partir de una resina epoxídica líquida de bisfenol A
(índice de epóxido: 0,52 equivalentes/100 g de resi-
na; viscosidad a 25°C: 11.000 cP) y el producto des-
crito en este Ejemplo y son endurecidas durante 12 -
horas a 20°C y durante 4 horas a 120°C. Las tenacida-
des al impacto y las estabilidades dimensionales en
caliente de acuerdo con Martens de los cuerpos de en-
20 sayo totalmente endurecidos (120 mm x 10 mm x 15 mm)
son:

<u>g de producto de condensación</u> 100 g de resina epoxídica	Tenacidad al im- pacto (DIN 53.453) ₂ (Kp. cm/cm ²)	Temperatura se- gún Martens (DIN 53.458) (°C)
36,5	23	87
40	24	71
45	39	75
25 55	21	62

402643



Ejemplo 5.

620 g (4 equivalentes) de mezcla de ácidos
C y 1.168,0 g (8 moles) de trietiléntetramina son -
condensados conjuntamente. La condensación y la sub-
siguiente destilación de la amina en exceso se lle-
van a cabo de manera exactamente igual que en el Ejem-
plo 1. Durante la condensación pasan por destilación
185,0 g de agua de condensación y porciones neutras.
La cantidad de la amina separada por destilación as-
ciende a 719,0 g. El rendimiento asciende a 884,0 g
de producto viscoso de color pardo, que queda como -
residuo, con un índice de amina de 393 mg de KOH/g de
producto y una viscosidad a 25°C de 72 P.

Las siguientes mezclas son preparadas a -
partir de una resina epoxídica líquida de bisfenol A
(índice de epóxido: 0,52 equivalentes/100 g de resi-
na; viscosidad a 25°C; 11.000 cP) y el producto des-
crito en este Ejemplo y son endurecidas durante 12 -
horas a 20°C y durante 4 horas a 120°C. Las tenacida-
des al impacto y las estabilidades dimensionales en
caliente de acuerdo con Martens de los cuerpos de en-
sayo totalmente endurecidos (120 mm x 10 mm x 15 mm)
son:

10.4.72

402643

12



<u>g de producto de condensación</u> 100 g de resina epoxídica	Tenacidad al impacto (DIN 53.453) (Kp.cm/cm ²)	Temperatura según Martens (DIN 53.458) (°C)
---	--	---

5	35	17	87
	40	17	82
	45	21	80
	50	17	73

Ejemplo 6.

10 880 g (4,7 equivalentes) de mezcla de ácidos D y 1375 g (9,4 moles) de trietiléntetramina son condensados conjuntamente. La condensación y la subsiguiente destilación de la amina en exceso se llevan a cabo de modo exactamente igual a como en el

15 Ejemplo 1. Pasan por destilación durante la condensación 310 g de agua de condensación y porciones neutras. La cantidad de la amina separada por destilación es de 755 g. El rendimiento es de 1.090,0 g de producto viscoso de color pardo, que queda como residuo, con un índice de amina de 393 mg de KOH /g de

20 producto y una viscosidad a 25°C de 625 P.

25 Las siguientes mezclas son preparadas a partir de una resina epoxídica líquida de bisfenol A (índice de epóxido: 0,52 equivalentes/100 g de resina; viscosidad a 25°C: 11.000 cP) y el producto des-

10.4.72

- 30 -

402643

12



5 crito en este Ejemplo y son endurecidas durante 12 -
horas a 20°C y durante 4 horas a 120°C. Las tenacida
des al impacto y las estabilidades dimensionales en
caliente de acuerdo con Martens de los cuerpos de en
sayo totalmente endurecidos (120 mm x 10 mm x 15 mm)
son:

g de producto de condensación 100 g de resina epoxídica	Tenacidad al impacto (DIN 53.453) (Kp.cm/cm ²)	Temperatura según Martens (DIN 53.458) (°C)
10 35	19	95
41,1	19	89
45	17	86

Ejemplo 7.

15 484,0 g (2,2 equivalentes) de mezclas de -
ácidos E y 257,0 g (17,6 moles) de trietiléntetrami-
na son condensados conjuntamente a 250-270°C. La con
densación y la subsiguiente destilación de la amina
en exceso se llevan a cabo de igual modo que en el -
20 Ejemplo 1. Pasan por destilación durante la condensa
ción 110 g de agua de condensación, porciones neutras
y amina. La cantidad de la amina separada por desti-
lación asciende a 2374 g. El rendimiento es de 570 g
de producto viscoso de color pardo, que queda como -
25 residuo, con un índice de amina de 387 mg de KOH/g de

10.4.72

402643 12



producto y una viscosidad a 25°C de 110 P.

Para la utilización de este producto de condensación en el caso del empleo para barnices de resina epoxídica de dos componentes se preparan las siguientes mezclas:

5

a) 100 partes en peso de una resina epoxídica líquida de bisfenol A (índice de epóxido : 0,52 equivalentes/100 g de resina) son mezclados con 60 partes en peso de este producto de condensación. El barniz libre de disolvente obtenido tiene un tiempo de almacenamiento en recipiente abierto de 4 horas y 30 minutos, y después del endurecimiento a fondo proporciona películas libres de pegajosidad y superficies exentas de defectos.

10

b) 100 partes en peso de una solución de resina epoxídica, que contiene 50% en peso de resina epoxídica (índice de epóxido: 0,22 equivalentes/100 g de resina) son mezclados con 12 partes en peso de este producto de condensación. El barniz que contiene disolvente obtenido tiene un tiempo de almacenamiento en recipiente abierto mayor de 2 días, y después del endurecimiento total proporciona superficies exentas de pegajosidad y de defectos.

15

20

c) Para la preparación de una solución de aducto "in situ" se mezclan 45,4 partes en peso del producto -

25

10.4.72

402643

12



5 preparado de acuerdo con este Ejemplo, 32,0 partes -
en peso de xileno y 8 partes en peso de n-butanol ba
jo agitación con 14,6 partes en peso de una resina -
epoxídica con un equivalente de epóxido de 500. A -
continuación la mezcla de reacción es agitada ulte-
riormente durante 1 hora a 60°C. De este modo se ob-
tiene una solución de aducto "in situ" al 60% con un
peso equivalente de H de 280 y una viscosidad a 25°C
de 2950 cP.

10 A 100 partes en peso de un barniz de resina
epoxídica que contiene disolvente, el cual contiene
50% en peso de resina epoxídica (peso equivalente de
epóxido = 500), se añaden, para el endurecimiento, -
28 partes en peso de la precedente solución de aduc-
to. La solución de aducto obtenida tiene un tiempo -
de almacenamiento en recipiente abierto de 2 días, y
después del endurecimiento a fondo proporciona super
ficies de película exentas de pegajosidad, brillan-
tes y libres de defectos.

20 Las películas obtenidas tienen las siguien
tes propiedades:

1) Transcurso del endurecimiento

Se determina el aumento de la dureza super
ficial de acuerdo con la norma DIN 53.157;

25 la dureza de péndulo de acuerdo con König

402643

12 MAY 1972



a 20°C:

Sistema de resina epoxídica- agente endurecedor	Tiempo en días				
	1	2	7	18	30

5	a) Sistema libre de disolven te	32	152	186	230	266
	b) Sistema que contiene di- solvente	32	90	147	180	212
	c) Sistema que contiene di- solvente con endurecedor de aducto.	58	116	172	198	210

10 Los cuerpos de ensayo son placas de vidrio recubiertas.

Los espesores de película en seco son para:

15	el sistema a) libre de disolvente	de 250-300 μ m
	el sistema b) que contiene disolvente	de 35 - 40 μ m
	el sistema c) de barniz de aducto	de 50 - 60 μ m

2) Penetración según Erichsen

20 Se investigaron la elasticidad, la expansi-
bilidad y la capacidad de adherencia de las películas
de acuerdo con el método de Erichsen (norma DIN --
53.156).

25

10.4.72

402643

12 MAY



Sistema de resina epoxídica y agente endurecedor

Tiempo de endurecimiento en días a 20°C y con envejecimiento artificial

7 días a 20°C 7 días a 20°C + 11 días a 60°C 7 días a 20°C + 11 días a 100°C

		7 días a 20°C	7 días a 20°C + 11 días a 60°C	7 días a 20°C + 11 días a 100°C
5	a) Sistema libre de disolvente	1,4	0,9	1,4
	b) Sistema que contiene disolvente	9,8	8,5	8,9
10	c) Sistema que contiene disolvente con agente endurecedor de aducto	10,4	9,4	9,5
	1) Espesor de película en seco	250 - 300 μm		
	2) Espesor de película en seco	35 - 40 μm		
	3) Espesor de película en seco	60 - 70 μm		

15 Los cuerpos de ensayo son chapas de hierro recubiertas de 110 x 70 x 1 mm.

3) Ensayo de la cetona

20 Con el fin de evaluar el comportamiento de las películas frente a disolventes orgánicos, se efectúa el "ensayo de la cetona". En este caso, la película endurecida es introducida durante 20 minutos en metilisobutilcetona. El reblandecimiento es controlado mediante ensayo de la dureza de péndulo.

25

402643

12



	Sistema de resina epoxídica y agente endurecedor	Dureza de péndulo de acuerdo con König (DIN 53.157)	Después del ensayo de la cetona
		Antes del ensayo de la cetona 4)	
5	a) Sistema libre de disolvente	226	215
	b) Sistema que contiene disolvente	212	205
10	c) Sistema que contiene disolvente con agente endurecedor de aducto	198	167
	1) Espesor de película en seco	~ 250 μ m	
	2) Espesor de película en seco	~ 40 μ m	
	3) Espesor de película en seco	~ 60 μ m	
	4) Después de 30 días de tiempo de endurecimiento.		

15

Ejemplo 8.

20

25

451,5 g (3,5 equivalentes) de mezcla de ácidos B y 1.442,0 g (14,0 moles) de dietiléntriamina son condensados conjuntamente del mismo modo que en el Ejemplo 1, pasando por destilación durante la condensación 108,0 g de agua de condensación, porciones neutras y amina. La amina en exceso es separada a continuación por destilación con un vacío de 0,2 mm y a una temperatura de colas hasta de 140°C. La cantidad de la amina separada por destilación asciende a 1268,5

10.4.72

402643

12



g. El rendimiento es de 517,0 g de producto viscoso de color pardo, que queda como residuo, con un índice de amina de 328 mg de KOH/g de producto y una viscosidad a 25°C de 1.657 P.

5 Para la preparación de una solución de aducto "in situ" se mezclaron 44 partes en peso del producto preparado de acuerdo con este Ejemplo, 32 partes en peso de n-butanol y 8 partes en peso de xileno, - bajo agitación, con 16 partes en peso de una resina epoxídica sólida con un equivalente de epóxido de 500.
10 A continuación, la mezcla de reacción es agitada posteriormente durante 1 hora a 80°C. De este modo se obtiene una solución de aducto "in situ" al 60% con un equivalente de H de 260 y una viscosidad a 25°C -
15 de 3100 cP.

 A 100 partes en peso de un barniz de resina epoxídica que contiene disolvente, el cual contiene 50% en peso de resina epoxídica (equivalente de epóxido = 500) se añaden, para el endurecimiento, 26 -
20 partes en peso de la precedente solución de aducto. Después de la aplicación y del endurecimiento a fondo se obtuvieron revestimientos con superficies de película brillantes y exentas de defectos, los cuales tenían las siguientes propiedades:

25 1) Transcurso del endurecimiento.

10.4.72

402643

12



Se determina el aumento de la dureza superficial de acuerdo con la norma DIN 53.157;

la dureza de péndulo de acuerdo con König a 20°C:

5	<u>Tiempo de endurecimiento en días</u>	1	2	3	7	14
	Dureza de péndulo de acuerdo con König	42	100	100	147	177

Los cuerpos de ensayo son placas de vidrio recubiertas. Los espesores de película en seco son de 80-90 μm .

10

2) Penetración según Erichsen

Se investigan la elasticidad, la expansibilidad y la capacidad de adherencia de las películas de acuerdo con el método de Erichsen (DIN 53.156). - Los cuerpos de ensayo son chapas de hierro recubiertas de 110 x 70 x 1 mm. Los espesores de película en seco son de 50-60 μm .

15

	<u>Tiempo de endurecimiento en días</u>	7	14
	Penetración según Erichsen	10,8	10,5

20

Ejemplo 9.

1.995 g (15 equivalentes) de mezcla de ácidos A y 2190 g (15 moles) de trietiléntetramina son condensados conjuntamente. La condensación se lleva a cabo exactamente de la misma manera que en el Ejemplo 1. Pasan por destilación durante la condensación

25

10.4.72

402643¹²



510 g de agua de condensación y porciones neutras. El rendimiento es de 3675 g de producto oleoso de color pardo, que queda como residuo, con un índice de amina de 654 mg de KOH/g de producto y una viscosidad a 25°C de 680 cP.

40 g de este producto son mezclados con 100 g de una resina epoxídica líquida de bisfenol A (índice de epóxido: 0,52 equivalentes/100 g de resina; viscosidad a 25°C : 11.000 cP) y son endurecidos durante 12 horas a 20°C y durante 4 horas a 120°C. La tenacidad al impacto (DIN 53.453) de los cuerpos de ensayo totalmente endurecidos (120 mm x 10 mm x 15 mm) es de 15 Kp.cm/cm², y la estabilidad dimensional en caliente según Martens (DIN 53.458) es de 65°C.

Ejemplo 10

A 100 partes en peso del agente endurecedor preparado de acuerdo con el Ejemplo 9 se añaden bajo agitación con lentitud 55,5 partes en peso de una resina epoxídica líquida a base de bisfenol A (equivalente de epóxido: 190) (GRILONIT G 3, Emser-Werke AG, Suiza). La mezcla de reacción se agita posteriormente a continuación durante 1 hora a 100°C. El agente endurecedor de aducto viscoso así obtenido

402643



es de color amarillo claro. Su equivalente de H asciende a 106.

Utilización de este agente endurecedor de aducto para barnices de resina epoxídica de dos componentes así - como barnices de alquitrán y resina epoxídica de dos componentes.

5

10 A

10

100 partes en peso de la resina epoxídica líquida citada en el Ejemplo 10 a base de bisfenol A (equivalente de epóxido : 190, viscosidad a 25°C : 11.000 cP) son mezclados con 56 partes en peso del agente endurecedor de aducto descrito de acuerdo con el Ejemplo 10 y 29 partes en peso de alcohol bencílico. El barniz exento de disolvente obtenido proporciona, después del endurecimiento a fondo, superficies de película exentas de pegajosidad, transparentes y libres de defectos.

15

10 B

20

100 partes en peso de EPIKOTE 162 (Shell - Chem. Corp., USA), una resina epoxídica alifática a base de pentaeritritopoliglicidiléter con un índice de epóxido de 0,62 equivalentes de epóxido por 100 g de resina, son mezcladas con 66 partes en peso del agente endurecedor de aducto descrito de acuerdo con el Ejemplo 10 y 34 partes en peso de alcohol bencílico.

25

402643¹²



co. El barniz exento de disolvente obtenido proporciona, después del endurecimiento a fondo, superficies de película exentas de pegajosidad, transparentes y libres de defectos.

5

10 C

50 partes en peso de la resina epoxídica líquida citada en el Ejemplo 10 a base de bisfenol A (equivalente de epóxido: 190, viscosidad a 25°C: -- 11.000 cP) y 50 partes en peso de glicerinpolicloro diléter (índice de epóxido : 0,86 - 0,72, equivalente de epóxido por 100 g de resina) son mezclados con 66 partes en peso del agente endurecedor de aducto descrito en el Ejemplo 10 y con 34 partes en peso de alcohol bencílico. El barniz exento de disolvente obtenido proporciona, después del endurecimiento a fondo, superficies de película exentas de pegajosidad y libres de defectos.

10

15

10 D

100 partes en peso de la resina epoxídica líquida citada en el Ejemplo 10 a base de bisfenol A (equivalente de epóxido : 190) son mezcladas con 56 partes en peso del agente endurecedor de aducto descrito de acuerdo con el Ejemplo 10 y 100 partes en peso de alquitrán (Pitch Nº 4 de La Union Carbide Corp. USA, viscosidad a 15,5°C: 270 P). El barniz de

20

25

402643

12



resina epoxídica y alquitrán exento de disolvente obtenido proporciona, después del endurecimiento a fondo, superficies de película exentas de pegajosidad, brillantes y libres de defectos.

5

10 E.

10

100 partes en peso de la resina epoxídica líquida citada en el Ejemplo 10 a base de bisfenol A (equivalente de epóxido : 190) son mezcladas con 56 partes en peso del agente endurecedor de aducto descrito de acuerdo con el Ejemplo 10, 29 partes en peso de alcohol bencílico y 100 partes en peso de alquitrán (Pitch nº 4 de la Union Carbide Corp. USA, viscosidad a 15,5°C: 270 P). El barniz de resina epoxídica y alquitrán exento de disolvente obtenido proporciona, después del endurecimiento a fondo, superficies de película exentas de pegajosidad, brillantes y libres de defectos.

15

Propiedades de las películas obtenidas.

20

Las propiedades de las películas obtenidas después de un tiempo de endurecimiento de 21 días están especificadas en la siguiente tabla.

25

10.4.72

402643 12



Propiedades o métodos de ensayo Sistemas de resina epoxídica y agente endurecedor de aducto

10 A 10 B 10 C 10 D 10 E

5	1. Dureza superficial de acuerdo con la norma DIN 53.157; dureza de péndulo de acuerdo con König a 20°C, los cuerpos de ensayo son placas de vidrio recubiertas, espesor de película en seco de 300-500 μ m.	110	23	45	65	40
10	2. Penetración según Erichsen (DIN 53.156); los cuerpos de ensayo son chapas de hierro recubiertas de 110 x 70 x 1 mm, espesor de película en seco de 300-500 μ m.	7,7	>10	10	>10	>10
15	3. Sección de retículo (DIN 53.151); distancia de los cortes 1 mm.	1	1	1	1	1

Ejemplo 11.

A 100 partes en peso del agente endurecedor preparado de acuerdo con el Ejemplo 9 se añaden lentamente, bajo agitación, 56,5 partes en peso de cresilglicidiléter (equivalente de epóxido: 174-185). A continuación la mezcla de reacción es agitada ulteriormente durante 1 hora a 100°C. El agente endurecedor de aducto viscoso así obtenido es de color amarillo claro. Su equivalente de H es de 145.

402643



Utilización de este agente endurecedor de aducto para barnices de resina epoxídica de 2 componentes exentos de disolvente.

11 A

5

100 partes en peso de una resina epoxídica líquida a base de bisfenol A (GRILONIT G 3, Emser-Werke AG, Suiza) (equivalente de epóxido: 190) son mezcladas con 76,5 partes en peso del agente endurecedor de aducto descrito en el Ejemplo 11. El barniz exento de disolvente obtenido proporciona, después del endurecimiento a fondo, superficies de película exentas de pegajosidad, transparentes y libres de defectos.

10

11 B

15

100 partes en peso de la resina epoxídica líquida citada en el Ejemplo 11 A a base de bisfenol A (peso equivalente de epóxido : 190) son mezcladas con 76,5 partes en peso del agente endurecedor de aducto descrito de acuerdo con el Ejemplo 11 y 30 partes en peso de alcohol bencílico. El barniz exento de disolvente obtenido proporciona, después del endurecimiento a fondo, superficies de película exentas de pegajosidad, transparentes y libres de defectos.

20

Propiedades de las películas obtenidas.

25

Las propiedades de las películas obtenidas

10.4.72

402643 12 M



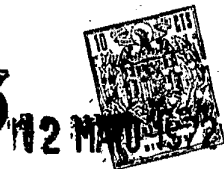
después de 21 días de tiempo de endurecimiento se especifican en la siguiente tabla:

	Propiedades o métodos de ensayo	Sistemas de resina epoxídica y agente endurecedor de aduc	
		to	
5		11 A	11 B
10	1. Dureza superficial de acuerdo con la norma DIN 53.157; dureza de péndulo de acuerdo con König a 20°C; los cuerpos de ensayo son placas de vidrio recubiertas, espesor de película en seco 300-500 μm .	195	180
15	2. Penetración según Erichsen (norma DIN 53.156); los cuerpos de ensayo son chapas de hierro recubiertas de 110 x 70 x 1 mm, espesor de película en seco 300-500 μm .	6,0	6,5
	3. Sección de retículo (DIN 53.151); distancia de los cortes 1 mm.	1	1

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, el 14 de Mayo de 1971, bajo el Nº 7182/71, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10.4.72

402643



REIVINDICACIONES

5

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

10

1.- Procedimiento para la preparación de -
productos de condensación apropiados como agentes en-
durecedores para resinas epoxídicas, caracterizado -
porque se condensan con aminas alifáticas polivalen-
tes los subproductos susceptibles de reaccionar con
15 aminas primarias y secundarias que resultan en la -
oxidación de cicloalcanos.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque en calidad de subproductos -
susceptibles de reaccionar con aminas, que resultan
20 en la oxidación de cicloalcanos, se utilizan los que
forman sales solubles con metales alcalinos (es de-
cir los que contienen grupos ácidos, sobre todo gru-
pos COOH).

20

3.- Procedimiento según las reivindicacio-
nes 1 y 2, caracterizado porque se utilizan los sub-

25

10.4.72

mce

402643

12



productos susceptibles de reaccionar con aminas primarias y secundarias que resultan en la oxidación de ciclohexano y metilciclohexano.

5

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utilizan los subproductos susceptibles de reaccionar con aminas primarias y secundarias que resultan en la oxidación de ciclododecano.

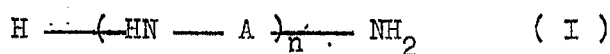
10

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utilizan los subproductos susceptibles de reaccionar con aminas primarias y secundarias que resultan en la oxidación de cicloalcanos con oxígeno o con gases que contienen oxígeno.

15

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en calidad de aminas primarias y secundarias se utilizan polialcohileno poliaminas alifáticas polivalentes de la fórmula I

20



25

en la que A significa un radical alcohileno inferior que tiene al menos 2 átomos de carbono, que está unida a los miembros contiguos con dos átomos de carbono diferentes, y n significa 2 a 6, especialmente 2 a 4 y los grupos A que aparecen n veces pueden ser igua-

10.4.72

ME

402643

16 SET 1974

les o diferentes.

5 7.- Procedimiento según las reivin-
dicaciones 1 a 6, caracterizados porque cada grupo áci-
do de los subproductos resultantes se hace reaccionar
con al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios.

8.- Procedimiento según las reivin-
dicaciones 1 a 7, caracterizado porque la condensación
se lleva a cabo a una temperatura de 150 a 300°C.

10 9.- Procedimiento para la prepara-
ción de productos de condensación apropiados como agen-
tes endurecedores para resinas epoxídicas.

Tal y como se ha descrito en la Me-
moria que antecede y con los fines que se han especifi-
cado.

15 Esta Memoria consta de cuarenta y
ocho hojás escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 SET. 1974

P.A.

Alberto de Elzoburn
Período

ME

12-9-74
VED.