



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 701997 E

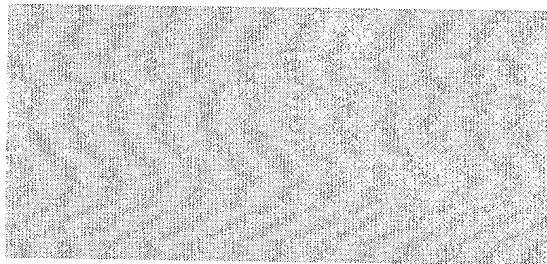
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6 )  
C07C215/16 A C07C213/04 B  
C08K005/18 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1995.09.01</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1994.09.14 DE 4432648</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1996.03.20</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.02.16</p>	<p>(73) <i>Titular(es):</i> BAYER AG - 51368 LEVERKUSEN DE</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> WOLFGANG FISCHER DE HELMUT-MARTIN MEIER, DR. DE HORST CLEMENS DE</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT</p>
---	---

(54) *Epígrafe:* PRODUTOS DE REACÇÃO DE ANILINAS COM ÉTERES BISGLICIDÍLICOS DE BISFENOL UM PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO COMO ACELERADORES DE ENDURECIMENTO

(57) *Resumo:*





FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. <input type="checkbox"/>	MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> (11)		N.º Objectos <input type="checkbox"/> N.º Desenhos <input type="checkbox"/>		DATA DO PEDIDO ___/___/___ (22)	

REQUERENTE (71) **BAYER AG, alemã, com sede em 51368 Leverkusen, Alemanha**  
 (NOME E MORADA)

CÓDIGO POSTAL

INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) **HELMUT-MARTIN MEIER; WOLFGANG FISCHER e HORST CLEMENS, residentes na Alemanha**

REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)

DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO
14.09.94	Alemanha	4432648

FIGURA ( para interpretação do resumo)

*COLAR FIGURAS*

EPÍGRAFE (54) **"PRODUTOS DE REACÇÃO DE ANILINAS COM ÉTERES BISGLICIDÍLICOS DE BISFENOL, UM PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO COMO ACELERADORES DE ENDURECIMENTO"**

RESUMO (max. 150 palavras) (57)

O invento diz respeito a novas aminas terciárias, a um processo para a sua preparação mediante a reacção de monoaminas aromáticas secundárias escolhidas com bisglicidiléteres de bisfenóis e sua utilização como aceleradores de endurecimento de resinas acrílicas e de poliéster etilenicamente insaturado endurecíveis a frio.

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS




## DESCRIÇÃO

### **"PRODUTOS DE REACÇÃO DE ANILINAS COM ÉTERES BISGLICIDÍ- LICOS DE BISFENOL, UM PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO COMO ACELERADORES DE ENDURECIMENTO"**

O invento diz respeito a novas arilaminas N,N-dissubstituídas à base de aminas aromáticas secundárias e a determinados bis-epóxidos, a um processo para a sua preparação e sua utilização como aceleradores de endurecimento para resinas acrílicas e poliéster insaturadas, em particular, em massas para enchimento que endurecem a frio.

De acordo com EP 84 784 é conhecida a utilização de derivados de N,N-bis-( $\beta$ -hidroxialquil)arilamina como aceleradores de endurecimento para massas para barrar. De acordo com BE 625 701 é conhecida a utilização de aminas aromáticas com grupos glicidilo para o endurecimento de resinas poliéster insaturadas. De acordo com GB 2 120 653 é conhecida a utilização de produtos da reacção de aminas primárias com epóxidos como aceleradores de endurecimento. De acordo com US 4 243 763 é conhecida a utilização de aminas terciárias, derivadas de ácido p-aminofenilacético como aceleradores de polimerizações de poliéster insaturado catalisado com peróxidos. De acordo com US 4 297 158 é conhecida a utilização de produtos da reacção de N-metilanilina e epóxidos como aceleradores para os acrilatos em colas poliuretano- elastómero. A N-etil-m-toluidina e a N-etil-p-toluidina não foram utilizadas como materiais de partida. Também não se descreve qualquer utilização em massas para enchimento. De acordo com US 4 284 551 é conhecida a utilização de aminas aromáticas terciárias derivadas de p-aminofenetanol como aceleradores de polimerizações de resinas insaturadas catalisadas com peróxidos. De acordo com



DE 1 544 698 são conhecidas as amins aromáticas di-terciárias como aceleradores para poliésteres insaturados.

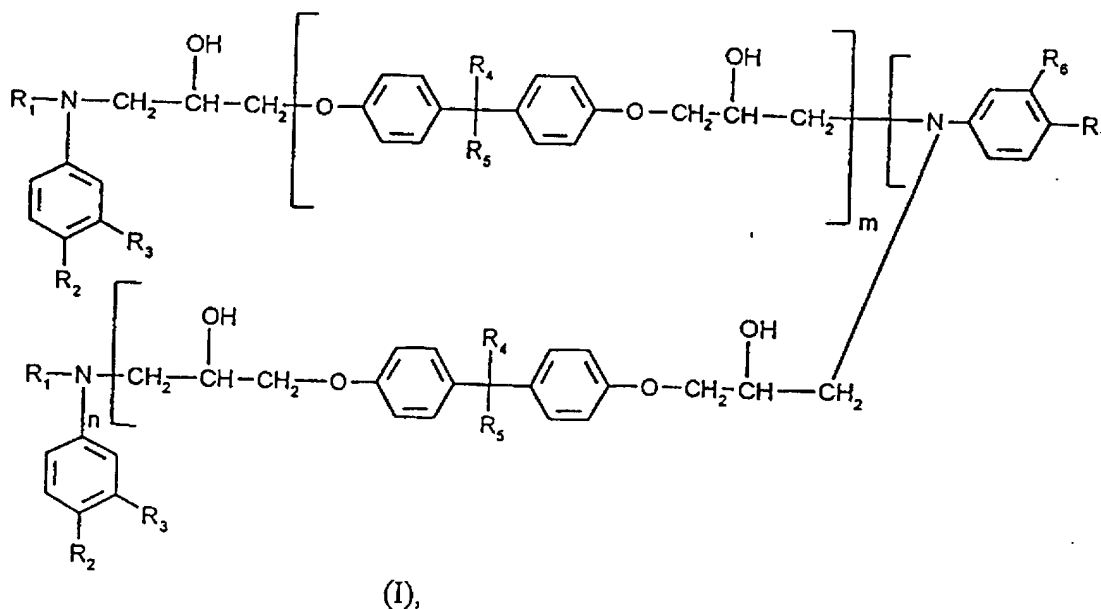
É também conhecido o princípio segundo o qual se utilizam amins aromáticas como aceleradores, amins essas cujos grupos funcionais as tornam reactivas com poliésteres insaturados e, conseqüentemente, quase impossibilitadas de migrar para fora da resina endurecida. Por intermédio de grupos OH primários é possível integrar aceleradores nos poliésteres insaturados, por esterificação ou transesterificação, de acordo com os seguintes documentos: EP 84 784, US 4 243 763, US 4 284 551, DE 1 544 698. Os aceleradores podem também ser integrados em poliésteres insaturados por intermédio de grupos epoxi e mediante a reacção com grupos ácidos ou hidroxilo tal como é indicado em: BE 625 701, GB 2 120 653.

Tal como o comprovam os exemplos comparativos adiante mencionados, devido a essa capacidade de integração, surgem inconvenientes quando da utilização das massas para enchimento, inconvenientes esses que estão relacionados com a sua demasiado baixa reactividade ou deficiente capacidade de polimento tal como também é documentado por EP 84 784. Isto é igualmente válido para os aceleradores de acordo com US 4 297 158 que dão origem a superficies pegajosas.

O objectivo do presente invento é pois o de disponibilizar novos aceleradores para resinas poliéster insaturadas que não apresentem os inconvenientes atrás referidos, isto é, em particular, que não migrem para fora de massas para enchimento à base de resinas poliéster insaturadas e garantam uma boa capacidade de polimento das massas para enchimento endurecidas. Este objectivo pôde ser alcançado com a preparação dos compostos de acordo adiante descrita em pormenor

~~Handwritten scribbles~~

Objecto do invento são compostos de fórmula (I)



em que

- $R_1$  representa um radical alquilo ou cicloalquilo com 1 a 6 átomos de carbono,
- $R_2$  e  $R_3$  representam radicais iguais ou diferentes e significam hidrogénio, radicais alquilo ou cicloalquilo com 1 a 6 átomos de carbono ou átomos de halogéneo,
- $R_4$  e  $R_5$  representam cada um radicais metilo ou, em conjunto com os átomos de carbono dispostos entre os anéis aromáticos, ligam um radical ciclohexano apresentando um substituinte eventualmente inerte,
- $R_6$  e  $R_7$  representam radicais iguais ou diferentes e hidrogénio e significam radicais alquilo ou cicloalquilo com 1 a 6 átomos de carbono ou átomos de halogéneo,

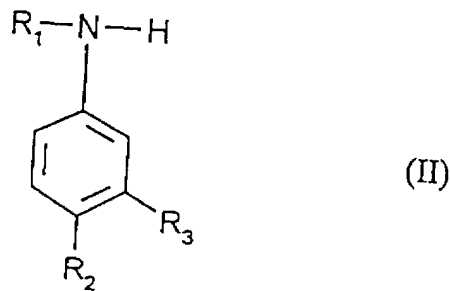


m representa um número inteiro ou (como média estatística) um número fraccionário de 1 a 3, e

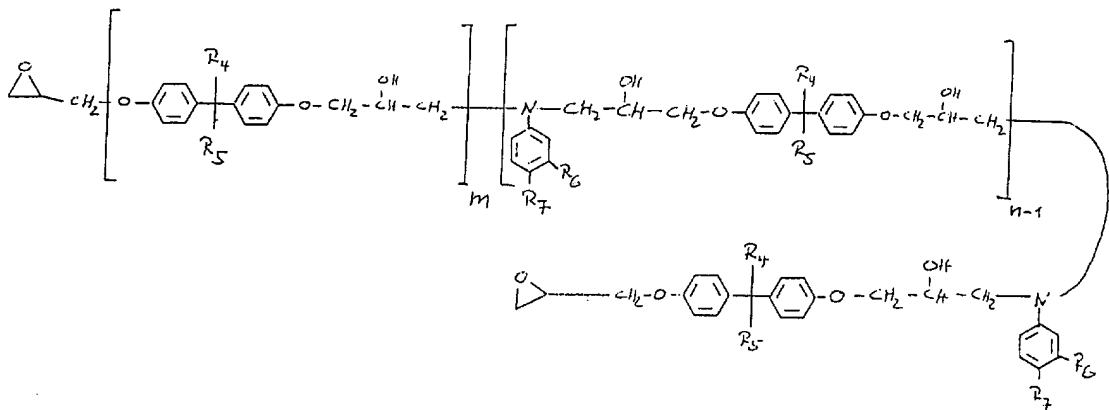
n representa um número inteiro ou (como média estatística) um número fraccionário de 0 a 2,

na condição de, no caso de  $n=0$ ,  $R_1$  representar um radical etilo,  $R_2$  representar um grupo metilo quando  $R_3$  significa hidrogénio e  $R_3$  representar um grupo metilo quando  $R_2$  significa hidrogénio.

É também objecto do invento um processo para a preparação de compostos de fórmula (I) caracterizado por se fazer reagir uma amina da fórmula (II)



com um di-epóxido da fórmula (III)





mantendo-se uma razão molar (II):(III) compreendida entre 1,25:1 e 2:1, a temperaturas compreendidas entre 100 e 250°C, tendo R<sub>1</sub> a R<sub>7</sub> e n os significados atrás referidos e representando m um número inteiro ou (como média estatística) um número fraccionário de 0 a 2.

Objecto do invento é também, em por último, a utilização dos novos compostos (I) como aceleradores de endurecimento para resinas acrílicas e poliéster etilénicamente insaturadas, endurecíveis a frio.

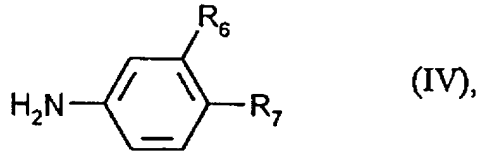
São aminas de fórmula (II) adequadas para serem utilizadas no processo de acordo com o presente invento quaisquer anilinas N-monossustituídas que correspondam à fórmula (II) e à definição dos radicais R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> anteriormente apresentada. São aminas (II) preferidas aquelas em que R<sub>1</sub> representa um grupo metilo e, em particular, etilo e respectivamente um dos radicais R<sub>2</sub> ou R<sub>3</sub> representa um grupo metilo e respectivamente o outro dos radicais mencionados representa um átomo de hidrogénio. São exemplos concretos das aminas adequadas de fórmula (II) as seguintes: N-etil-p-toluidina, N-etil-m-toluidina, N-etil-3-cloro-4-metilanilina, N-etil-4-cloro-3-metilanilina, N-etil-3,4-dimetilanilina, N-etil-p-ciclohexilanilina, N-etil-p-t-butilanilina. A N-etil-p-toluidina e a N-etil-m-toluidina são particularmente preferidas.

Os di-epóxidos adequados de fórmula (III) para o processo de acordo com o invento são, em particular, o éter glicídico de bisfenol A (n = O, R<sub>4</sub> = R<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>) com massas em equivalentes epóxido compreendidas entre 142 e 4000, de preferência de 170 a 1000.

Outros di-epóxidos (III) adequados de acordo com o invento são os que têm integrados átomos de azoto terciário (n = 1-2). Trata-se neste caso de produtos de reacção de éteres glicídicos de bisfenol do tipo aqui referido com



aminas primárias de fórmula (IV)



em que

$R_6$  e  $R_7$  têm o significado já atrás referido e representam, de preferência, hidrogénio ou radicais  $C_1$ - $C_4$  alquilo.

A preparação de tais di-epóxidos apresentando átomos de azoto terc. encontra-se descrita, por exemplo, em US 2 819 223.

A reacção de aminas (II) com epóxidos (III) verifica-se a temperaturas compreendidas entre 150 e 250°C, de preferência entre 150 e 210°C e muito particularmente entre 180 e 210°C. A razão molar entre aminas de fórmula (II) e di-epóxidos de fórmula (III) encontra-se neste caso compreendida entre 1,25:1 e 2:1, de preferência entre 1,5:1 e 2:1.

De acordo com um modo de realização preferido, procede-se, quando da execução do processo de acordo com o invento, de modo a que a amina (II) seja integrada gradualmente no di-epóxido (III) previamente aquecido até à temperatura da reacção, por forma a que a velocidade de adição corresponda à velocidade de reacção.

A reacção de acordo com o invento pode ser acelerada através de catalisadores de oxalquilação, tais como, por exemplo, aminas, fosfinas, sais de amónio e de fosfónio, hidróxidos, sais e alcoolatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos.



Os compostos de fórmula (I) de acordo com o invento obtidos deste modo constituem valiosos aceleradores de endurecimento para resinas acrílicas e em particular para resinas poliéster e são aplicados em massas para enchimento à base destas resinas, em particular à base de resinas poliésteres insaturadas que endurecem a frio. Para tal, os compostos (I) são empregados de preferência numa concentração compreendida entre 0,008 e 0,4%, em peso, de preferência entre 0,04 e 0,2%, de azoto da amina terciária em compostos (I) relativamente à resina que se pretende endurecer.

Os compostos de fórmula (I) de acordo com o invento apresentam-se geralmente sob a forma de resinas duras e quebradiças. Para um melhor manuseamento estas resinas podem ser dissolvidas – para maior conveniência no decorrer do processo de preparação – em solventes ou misturas de solventes adequados. Esses solventes adequados são monómeros copolimerizáveis com o poliéster, tais como os seguintes: estireno,  $\alpha$ - metilestireno, éster do ácido metacrílico e outros. Além disso, podem ser utilizados simultaneamente, e de um modo limitado condicionado pelo objectivo técnico da aplicação, solventes inertes no que respeita à polimerização, tais como, por exemplo, n-butylacetato, ciclohexanona éter dimetílico de etilenoglicol. Quando sob esta forma, os aceleradores podem ser facilmente adicionados às resinas em qualquer concentração desejada.

Em princípio, são resinas endurecíveis por acção dos compostos de acordo com o invento todos os compostos ou misturas etilénicas, insaturadas que se deixam polimerizar na presença de diacilperóxidos, de preferência as resinas poliéster e as resinas acrílicas insaturadas.

Neste sentido, são "resinas poliéster insaturadas" as misturas de 30



a 75 partes, em peso, de poliéster  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturado e de 70 a 25 partes, em peso, de monómero insaturado passível de com ele ser copolimerizado.

Poliésteres  $\alpha,\beta$ -etilénicos insaturados adequados são os produtos usuais de policondensação de pelo menos um ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénico insaturado com, em regra, 4 ou 5 átomos de carbono ou dos seus derivados formadores de ésteres, eventualmente misturados com até 90% referido aos componentes ácido insaturados de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático, saturado com 4 a 10 átomos de carbono ou de um ácido dicarboxílico cicloalifático, aralifático ou aromático com 8 a 10 átomos de carbono ou dos seus derivados formadores de ésteres com pelo menos um composto poli-hidroxi, em particular, um composto di-hidroxi com 2 a 8 átomos de carbono, isto é, um poliéster, tal como vem descrito, por exemplo, em J.R.Lawrence, "*Polyester Resins*", Reinbold Publ. Corp., Nova Iorque 1960, pgs. 8 e segs e no *Kunststoff Handbuch*, Vol. VIII ("*Polyester*"), Carl Hanser Verlag, Munique 1973, pgs. 247-312.

Os índices de acidez dos poliésteres deverão situar-se entre 1 e 100, de preferência entre 55 e 70, os números de OH entre 10 e 150, de preferência entre 20 e 100, e os pesos moleculares  $M_n$ , medidos como pesos médios, entre cerca de 500 e 5.000, de preferência entre 1.000 e 3.000 (como medido por medidas de pressão do vapor/osmóticas em dioxano e acetona; no caso de valores divergentes o mais baixo será considerado correcto).

O monómero copolimerizável sobretudo preferido é o estireno.

As "resinas acrílicas" no sentido do invento são poliésteres, poliuretanos, poliepóxidos, polióis, poliéterpolióis contendo grupos (met)acrilóiloxi, tais como vêm descritos, por exemplo nas DE-OS 2 053 683, 2



261 612, 2 423 354, 2 838 691 (poliéster(met)acrilatos), nas DE-OS 1 447 929, 1 916 499, 2 115 373, e nas US-PS 2 958 704, 3 297 745, na GB-PS 743 514 (uretano(met)acrilatos), e ainda nas DE-Os 1 921 869, 2 349 979, 2 411 760, e na GB-PS 1 006 587, nas US-PS 3 066 112, 3 804 735 (epoxi(met)acrilatos), na DE-OS 1 770 825, nas US-PS 2 101 107, 2 413 973, 3 368 900, 3 552 986, 3 558 387 (poliol(met)acrilatos), nas DE-OS 2 651 507, 2 853 921 e nas US-PS 2 951 758, 3 380 831.

As "resinas acrílicas" atrás mencionadas podem também ser misturadas para se reduzir a viscosidade, se elevar a reactividade ou se alcançar propriedades especiais com monómeros insaturados olefínicos copolimerizáveis, por exemplo, com ésteres de ácidos (met)acrílicos de alcoóis monovalentes, hidroxialquil(met)acrilatos, (met)acrilamidas, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, através de estirenos substituídos no núcleo por grupos alquilo, divinilbenzeno, (met)acrilnitrilo, cloreto de vinilo, éteres vinílicos, acetato de vinilo ou suas misturas. Naturalmente, é também possível polimerizar pelo menos um monómero insaturado  $\alpha,\beta$ -monoolefínico, por exemplo, do tipo atrás referido, na presença de compostos de fórmula I de acordo com o invento.

Antes do endurecimento são adicionados às resinas iniciadores de polimerização, de preferência peróxidos de diacilo ou percarbonatos, em quantidades de 1 a 10% em peso referidos à resina a polimerizar. Os iniciadores preferidos são, por exemplo, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoílo, peróxido de di-p-clorobenzoílo, peróxido de ftaloílo, peróxido de succinilo, peróxido de dilauroílo, peróxido de acetilciclo-hexanossulfonilo, percarbonato de isopropilo, percarbonato de ciclo-hexilo e percarbonato de bis-(4-terc-butilciclo-hexilo).

A massas de resina a polimerizar podem conter os materiais de



enchimento, pigmentos, estabilizadores e também agentes de desinfecção usuais. Ao serem utilizadas na área dental são também de considerar tanto materiais de enchimento orgânicos, como poliacrilatos pulverizados, e igualmente materiais de enchimento inorgânicos, como quartzo ou vidro, ou dióxido de silício ou pó de óxido de alumínio.

De acordo com o invento toda a espécie destas peças moldadas endurecem a frio e podem ser utilizadas em determinados domínios da indústria de construção, da indústria electrónica, da indústria náutica e da indústria de veículos pesados.

Para a preparação preferida de massas para enchimento de acordo com o invento à base de resinas de poliéster insaturadas do tipo atrás mencionado a título de exemplo, também se adicionam às resinas de poliéster 50 a 350 partes em peso, referidas a 100 partes em peso da resina de poliéster, materiais de enchimento tais como giz, talco, barite, aerosil. Naturalmente, também se podem adicionar corantes ou pigmentos. A mistura dos diversos componentes das massas moldadas de acordo com o invento processa-se convenientemente por amassamento, dissolução ou em moinhos de cilindros.

As massas para enchimento são apropriadas, por exemplo, para o acabamento na aplicação de chapas de carrocerias, placas de material sintético e placas de pedra de todo o tipo. A utilização preferida deste tipo de massas para enchimento de endurecimento rápido de acordo com o invento verifica-se no sector da reparação de automóveis.

As partes referidas nos exemplos que se seguem são partes em peso; os dados percentuais referem-se ao peso.



## I. Preparação de aceleradores de aminas

### Exemplo 1 (acelerador 1)

Aquecem-se numa atmosfera de azoto, durante 30 minutos a 180°C, 225 g de um diglicidiléter do bisfenol A com um equivalente em peso de epóxido de 500 e um peso molecular de 900. No espaço de 4 horas adicionam-se gota a gota 64,9 g de N-etil-m-toluidina, eleva-se a temperatura para 200°C e agita-se mais 4 horas a 200°C. Após se ter arrefecido para 110°C pode-se ajustar com estireno para um teor em sólidos de 65%.

amina-azoto terc.: 2,52% (resina a 100%)

### Exemplo 2 (acelerador 2)

Aquecem-se numa atmosfera de azoto, durante 30 minutos a 180°C, 200 g de um diglicidiléter do bisfenol A com um equivalente em peso de epóxido de 380 e um peso molecular de 770. No espaço de 4 horas adicionam-se gota a gota 64,9 g de N-etil-m-toluidina, eleva-se a temperatura para 200°C e agita-se mais 4 horas a 200°C. Após se ter arrefecido para 110°C pode-se ajustar com estireno para um teor em sólidos de 65%.

amina-azoto terc.: 2,77% (resina a 100%)

### Exemplo 3 (acelerador 3)

Aquecem-se numa atmosfera de azoto, durante 30 minutos a 180°C, 225 g de um diglicidiléter do bisfenol A com um equivalente em peso de epóxido de 500 e um peso molecular de 900. No espaço de 4 horas adicionam-se gota a gota 64,9 g de N-etil-m-toluidina, eleva-se a temperatura para 200°C e agita-se mais 4 horas a 200°C. Após se ter arrefecido para 110°C pode-se ajustar com estireno



para um teor em sólidos de 65%.

amina-azoto terc.: 2,39% (resina a 100%)

#### Exemplo 4 (acelerador 4)

Aquecem-se numa atmosfera de azoto, durante 30 minutos a 180°C, 180 g de um diglicidiléter do bisfenol A com um equivalente em peso de epóxido de 190 e um peso molecular de 380. No espaço de 4 horas adicionam-se gota a gota 64,9 g de N-etil-m-toluidina, eleva-se a temperatura para 200°C e agita-se mais 4 horas a 200°C. Após se ter arrefecido para 110°C pode-se ajustar com estireno para um teor em sólidos de 65%.

amina-azoto terc.: 2,97% (resina a 100%)

#### Exemplo 5 (acelerador 5)

Aquecem-se numa atmosfera de azoto, durante 30 minutos a 160°C, 186,5 g de um diglicidiléter do bisfenol A com um equivalente em peso de epóxido de 190 e um peso molecular de 400. No espaço de 4 horas adicionam-se gota a gota 23,25 g de anilina, e em seguida, no espaço de 2 horas, 67,5g de N-etil-m-toluidina a 160°C e agita-se mais 2 horas a 160°C. Após se ter arrefecido para 110°C pode-se ajustar com estireno para um teor em sólidos de 65%.

amina-azoto terc.: de 4,26 a 4,28% (resina a 100%)

#### Exemplo 6 (acelerador 6)

Aquecem-se numa atmosfera de azoto, durante 30 minutos a 160°C, 186,5 g de um diglicidiléter do bisfenol A com um equivalente em peso de epóxido de 190 e um peso molecular de 400. No espaço de 4 horas adicionam-se gota a gota 26,75 g de m-toluidina, e em seguida, no espaço de 2 horas, 67,5g de N-etil-m-



toluidina a 160°C e agita-se mais 2 horas a 160°C. Após se ter arrefecido para 110°C pode-se ajustar com estireno para um teor em sólidos de 65%.

amina-azoto terc.: de 3,95 a 3,98% (resina a 100%)

## II. Preparação de aceleradores de amina a título comparativo

### Exemplo comparativo 1 (acelerador de acordo com aEP 84784)

Aquecem-se 214 g de m-toluidina sob N<sub>2</sub> até 195°C e adicionam-se gota a gota 400 g de um diglicidiléter do bisfenol A (equivalente epoxi 190, peso molecular 380) durante 5 horas sob agitação.. Continuando-se a agitar durante 5 horas de 180 a 200°C, arrefece-se para 150°C. Introduzem-se então no espaço de 10 horas 86 g de óxido de etileno. Obtém-se uma resina quebradiça.

amina-azoto terc.: 3,8%

### Exemplo comparativo 2 (acelerador de acordo com a BE 625701)

Preparam-se a partir de 4,8 mol de m-toluidina e 2 mol de epiclora-hidrina 1 mol de N,N-bisglicidil-m-toluidina. O excesso de m-toluidina é necessário para a criação do anel oxirano e, depois de terminada a reacção, é separado por filtração sob a forma de hidrocloreto.

amina-azoto terc.: 6,3%

### Exemplo comparativo 3 (acelerador de acordo com a GB 2120653)

Colocam-se 71,3 g de p-toluidina (0,67 mol) sob N<sub>2</sub> num recipiente de reacção de 250 ml. Aquece-se até 160°C e adicionam-se durante 15 minutos, sem se aquecer mais, 180 g de bisfenol-A-diglicidiléter com um peso molecular de 380 de tal modo que a temperatura não ultrapasse 170°C. Adicionam-se então 50



g de fenilglicidiléter (0,33 mol) durante 10 minutos e mantém-se a 170°C durante 60 minutos.

amina-azoto terc.: 3%

Exemplo comparativo 4 (acelerador de acordo com a US 4243763)

Prepara-se uma amina polimérica com 1 a 8 unidades através da adição de 380 g de diglicidiléter do bisfenol A a n-butil-p-aminofenilacetato. Faz-se então reagir este produto com um excesso de ácido metacrílico (2,5 mol) na presença de butilhidroxitolueno por forma a obter-se um produto de condensação.

amina-azoto terc.: 1,8%

Exemplo comparativo 5 (acelerador de acordo com a US 4297158)

Enche-se um balão de 1 litro equipado com agitador, arrefecedor de refluxo e termómetro, sob uma atmosfera de N<sub>2</sub> com 107 N-metilanilina e 500 g de diglicidiléter do bisfenol A de acordo com o Exemplo 1. Após a adição de 100 ppm de hidroquinona aquece-se durante 24 horas para 100°C.

amina-azoto terc.: 2,3%

Exemplo comparativo 6 (acelerador de acordo com a US 4284551)

Faz-se reagir 1 mol de p-aminofeniletanol com 2 mol de bisglicidiléter do bisfenol A (peso molecular 380, peso equivalente em epoxi 180 g/val) a 170°C durante 4 horas sob N<sub>2</sub> e faz-se reagir em seguida o produto da reacção com 2 mol de N-etil-p-aminofeniletanol durante 2 horas a 170°C por forma a obter-se o acelerador de comparação.

amina-azoto terc.: 3,4%



Exemplo comparativo 7 (acelerador de acordo com a DOS 1544698)

Aquecem-se ao refluxo 30,2 g de (N- $\beta$ -hidroxietil)-p-toluidina , 19,7 g de brometo de etileno e 16,8 g de bicarbonato de sódio em 100 ml de água. Separa-se a fase orgânica, liberta-se no vácuo dos resíduos do material de partida e precipita-se duas vezes com água a partir do etanol. Obtêm-se 19 g de bis-((N- $\beta$ -hidroxietil)-p-toluidino)-etano-1,2.

amina-azoto terc.: 8%

**III. Preparação de uma resina de poliéster insaturado**

Obtêm-se um poliéster a partir de 479 g (4,52 mol) de dietilenoglicol e de 421 g (4,3 mol) de anidrido de ácido maleico por condensação por fusão. Adicionam-se simultaneamente 177 g (1,34 mol) de dicitlopentadieno. A resina é em seguida dissolvida em estireno por forma a obter-se uma solução a 65% e estabilizada com tolu-hidroquinona a 0,02 %. A resina de poliéster obtida tem uma viscosidade de 500 a 65·0mPas (medida a 23°C) e um número de valência de ácido de 10.

**IV Determinação da reactividade**

Preparam-se mediante a utilização dos aceleradores mencionados massas de resina para enchimento, endurecíveis a frio, constituídas por resina poliéster. Nas concentrações referidas, o teor dado em amina-azoto na resina endurecível a frio permite uma comparação da reactividade de cada um dos aceleradores. A reactividade é determinada quando a mistura de acelerador/resina é endurecida a uma temperatura inicial de 25°C com uma pasta de peróxido de benzoílo a 2% usual no comércio (teor em óxido de benzoílo 50%).



A determinação do tempo de gelificação, do tempo de endurecimento e da temperatura máxima é feita de acordo com a norma DIN 16 945.

Aceleradores de amina de acordo com o invento

Os aceleradores de acordo com o invento são utilizados como soluções de estireno a 65%.

Exemplo	1	2	3	4	5	6
Adição acelerador (%)	7,4	8,15	7,7	6,22	4,3	4,7
Total N (%)	0,12	0,146	0,12	0,12	0,12	0,12
Tempo gelificação (min)	6,2	5,3	6,2	5,8	9,4	6,9
Tempo endurecimento (min)	8,2	7,5	8,5	8,1	13,1	9,2
Temp. max. (°C)	94	98	94	98	90	97

Acelerador de amina de acordo com o estado da técnica

Os aceleradores de acordo com o invento são utilizados como soluções de estireno a 65%.



Exemplo comparativo	1	2	3	4	5	6	7
Adição acelerador (%)	5,0	3	6	10,3	8	5,5	2,3
Total N (%)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Tempo gelificação (min)	7,3	10,1	8,3	13,3	9,4	8,7	1,3
Tempo endurecimento (min)	9,4	14	10,7	17,2	14,6	12,3	2,4
Temp. max. (°C)	90	85	91	86	83	90	91

### V. Preparação de massas para enchimento

100 partes de resina de poliéster são homogeneizadas com respectivamente o acelerador, 130 partes de talco, 60 partes de sulfato de bário e 7 partes de óxido de titânio (rutilo).

Misturam-se 100 g da referida massa com cerca de 2 g de uma pasta de peróxido de benzoilo a 50% usual no comércio. A massa é em seguida aplicada numa camada com 1 mm de espessura sobre placas de metal desengorduradas e polidas e determina-se a capacidade de polimento de acordo com determinados períodos de tempo.

Composição das massas para enchimento de acordo com o invento

Massa de barrar	A	B	C	D	E	F
Adição resina poliéster (part. em peso)	100	100	100	100	100	100
Adição acelerador (part. em peso)	1 7,4	2 8,15	3 7,7	4 6,22	5 4,3	6 4,7
Materiais de enchimento	197	197	197	197	197	197

Composição das massas para enchimento de acordo com o estado da técnica

Massa de barrar	H	I	J	K	L	M	N
Adição resina poliéster (part. em peso)	100	100	100	100	100	100	100
Adição exemplo comp. (part. em peso)	1 5,0	2 3,0	3 6,0	4 10,3	5 8,0	6 5,5	7 2,3
Materiais de enchimento	197	197	197	197	197	197	197



## VI Determinação da capacidade de polimento

A capacidade de polimento é determinada após a adição do peróxido segundo períodos de tempo variáveis, polindo-se a massa de enchimento endurecida com lixa de grão médio (lixa com grão 80), à mão e pela mesma pessoa. Determina-se neste caso tanto a massa barrada removida como também o grau de deposição de material na lixa.

### Comportamento da massa durante o polimento

1. polimento muito bom
2. polimento bom
3. polimento médio
4. polimento mau
5. não polível

### Comportamento da lixa durante o polimento

- a nenhuma deposição de material
- b alguma deposição de material
- c mais alguma deposição de material
- d forte deposição de material
- e engordurada durante o polimento


Capacidade de polimento das massas para enchimento com os aceleradores de acordo com o invento

Massa de barrar	A	B	C	D	E	F
Acelerador	1	2	3	4	5	6
Shore D (12 min.) (1 hora)	36 77	35 77	- 5	39 77	- 70	- 75
Capacidade polimento 12 min.	1-2c-d	1-2b-c	2d	1-2a	2d	2d
15 min.	1-2b	1-2a	1-2a-b	1-2a	2c	1-2c
20 min.	1-2a	1-2a	1-2a	1-2a	1b	1-2a

Capacidade de polimento das massas para enchimento com os aceleradores de amina de acordo com o estado da técnica

Massa de barrar	H	I	J	K	L	M	N
Exemplo comparat.	1	2	3	4	5	6	7
Shore D (12 min.) (1 hora)	32 68	- 60	34 70	- 65	- 60	32 71	35 73
Capacidade polimento (12 min.)	-	-	3d	-	-	3d	4b
(15 min.)	2c	2d	2c	3d	-	3c	4c
(20 min.)	2b	2c	2b	2c	4d	2b	3c

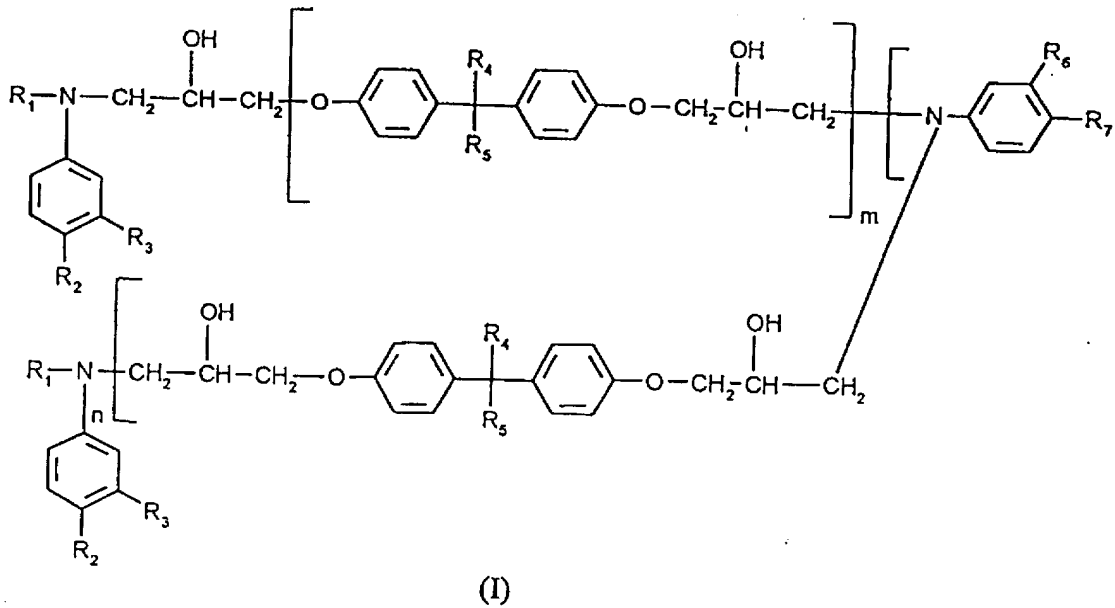
Lisboa, 27 de Abril de 2000



**JORGE CRUZ**  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR CORDON, 14  
1200 LISBOA

## REIVINDICAÇÕES

### 1. Compostos da fórmula (I)



em que

- $R_1$  representa um radical alquilo ou cicloalquilo com 1 a 6 átomos de carbono,
- $R_2$  e  $R_3$  representam radicais iguais ou diferentes e significam hidrogénio, radicais alquilo ou cicloalquilo com 1 a 6 átomos de carbono ou átomos de halogéneo,
- $R_4$  e  $R_5$  representam cada um radicais metilo ou, em conjunto com os átomos de carbono dispostos entre os anéis aromáticos, ligam um radical ciclohexano apresentando um substituinte eventualmente inerte,

$R_6$  e  $R_7$  representam radicais iguais ou diferentes e hidrogénio e significam radicais alquilo ou cicloalquilo com 1 a 6 átomos de carbono ou átomos de halogéneo,

$m$  representa um número inteiro ou (como média estatística) um número fraccionário de 1 a 3, e

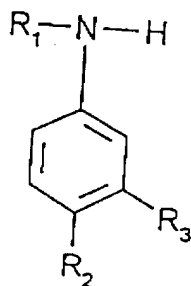
$n$  representa um número inteiro ou (como média estatística) um número fraccionário de 0 a 2,

na condição de, no caso de  $n=0$ ,  $R_1$  representar um radical etilo,  $R_2$  representar um grupo metilo quando  $R_3$  significa hidrogénio e  $R_3$  representar um grupo metilo quando  $R_2$  significa hidrogénio.

2. Compostos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por um dos radicais  $R_2$  e  $R_3$  e o outro dos radicais mencionados representar um grupo metilo.

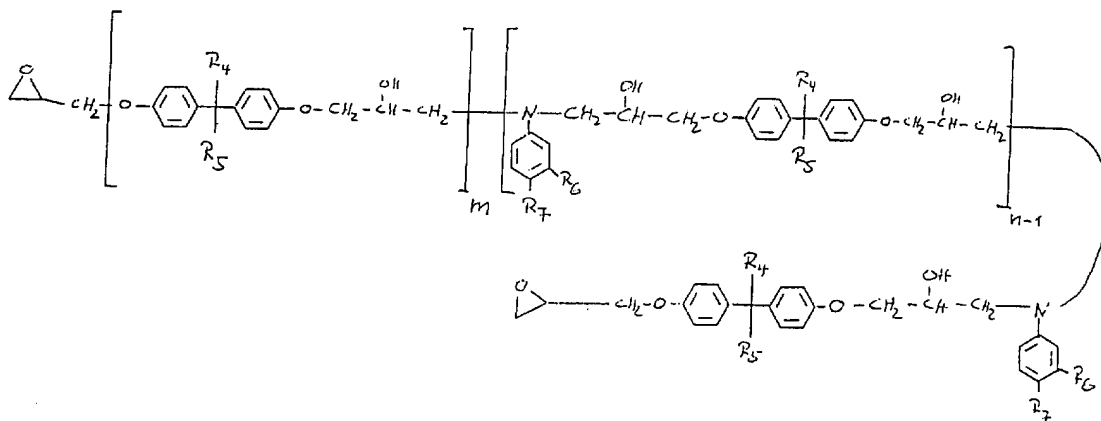
3. Compostos de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizados por  $R_1$  representar um grupo metilo ou etilo.

4. Processo para a preparação de compostos da fórmula (I), caracterizado por se fazer reagir uma amina da fórmula (II)



(II)

com um di-epóxido da fórmula (III)



mantendo-se uma razão molar de (II):(III) de 1,25:1 a 2:1, dentro de uma gama de temperaturas de 100 a 250°C, em que R<sub>1</sub> a R<sub>7</sub> e m têm os significados referidos na reivindicação 1.

5. Utilização dos compostos de acordo com as reivindicações 1 a 3 como aceleradores do endurecimento para resinas acrílicas e de poliéster, etilénicas, insaturadas e endurecíveis a frio.

Lisboa, 27 de Abril de 2000

**JORGE CRUZ**  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR CORDON, 14  
1200 LISBOA