



3 15 227

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULARES A BASE DE RESINA EPOXIDICA".

Memoria descriptiva

Es conocido el procedimiento de elaborar los compuestos poliepoxicos para obtener plásticos celulares. Así, por ejemplo, en la Patente estadounidense nº 3.025.249, se describe la espumación de epóxidos en presencia de trialcoxiboroxinas, aminas y disolventes, y respectivamente hidrocarburos fluorados. En la Patente estadounidense 2.993.014, se hacen espumar las resinas epoxídicas con harina de corcho en presencia de

315227.5 AG



10 endurecedores básicos. La Patente estadounidense 3.051.665 describe la espumación de epóxidos mediante hidrocarburos halogenados en presencia de fluoruro de boro y respectivamente de sus
15 compuestos complejos. La Patente estadounidense 3.028.344 describe espumas de resina epoxídica constituidas por resina epoxídica, endurecedores básicos y respectivamente ácidos, el compuesto ω -sódico de la sal sódica de un ácido graso y de un disolvente como formadores de espuma. En otras Patentes se mencionan agentes expansivos que se descomponen fácilmente, como bicarbonato amónico, sulfohidracida de benzol, dinitrilo de ácido azodiisobutírico, p,p'-oxibis(benzolsulfohidracida) y otros.

20 El inconveniente de estos procedimientos está constituido en parte por el hecho de que para la descomposición de los agentes expansivos productores de gases tienen que emplearse elevadas temperaturas, y en parte por el hecho de que los agentes expansivos son muy caros y se pierden prácticamente por completo en el proceso de espumación.

25 Ahora bien, se ha comprobado que pueden eliminarse los inconvenientes anteriormente mencionados empleando, como agentes expansivos, carbamatos de aminas y respectivamente de poliaminas.

30 La ventaja especial y el progreso técnico del procedimiento empleado según la invención consiste en que el agente expansivo no introduce impurezas en la resina y en que la amina y respectivamente poliamina que se libera del carbamato previa disociación de anhídrido carbónico sirve para el endurecimiento de la resina. Para cada resina epoxídica es así posible elegir el carbamato de la temperatura de descomposición más favorable, consiguiendo así
35 condiciones óptimas de espumación y de endurecimiento. Además, es

315227



40 posible y a menudo ventajoso emplear los carbamatos juntamente
con poliaminas. Así, por ejemplo, es posible mezclar un carbama-
to que reaccione con gran facilidad, como por ejemplo el carba-
mato de etilenodiamina, con una amina endurecedora de reacción
45 más lenta, por ejemplo una poliamidoamina, consiguiendo así que
primero se verifique un rápido endurecimiento de la espuma pro-
ducida, y a continuación un endurecimiento ulterior lento por
la poliamidoamina. De este modo, es posible evitar el elevado
calor de reacción que se manifiesta durante el endurecimiento
45 y que puede, de otro modo, conducir a veces a la carbonización
de la resina. Además, es posible, eligiendo el carbamato y res-
pectivamente la relación entre el carbamato y la poliamina, re-
gular cada vez como se quiera la densidad de la espuma.

50 El procedimiento de espumación según la invención puede ser
aplicado a compuestos poliepoxicos de las más distintas cla-
ses, por ejemplo aquellos a base de fenoles de un solo núcleo
que contienen dos grupos de hidroxilo, como pirocatequina, re-
sorcina, hidroquinona, heptilresorcina; además, fenoles de va-
rios núcleos o bisfenoles como el bis(4-hidroxifenil) metano,
55 bis(4-hidroxifenil) etano, bis(4-hidroxifenil)dimetilmetano,
bis(4-hidroxifenil)butano, bis(4-hidroxifenil-2,3,5,6-tetraclorofenil)2,2-propano, 4,4'-dioxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)
ciclohexano, bis(4-hidroxifenil) fenilmetano, bis(4-hidroxi-3-
metilfenil)-dimetilmetano, bis(4-hidroxi-3-terc.butil-fenil)dime-
60 tilmetano, tris(4-hidroxifenil)metano, ésteres de ácido bis(4-
hidroxifenil)-pentanoico. Además, pueden también espumarse por
el nuevo procedimiento poliepoxicos alifáticos de dioles y de
polioles, como por ejemplo glicol, 1,4-butandiol, poliglicol,
glicerina, hexantriol, pentaeritrita.

315227₅



65 Para la reticulación de estos compuestos poliepoxídicos se emplean particularmente poliaminas alifáticas o cicloalifáticas, primarias o secundarias, así como poliaminas primarias-secundarias, y además diaminas aromáticas y respectivamente diaminodifenilalcanos. Cítense como ejemplos:

70 Etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, pentaetilenohexamina, propilenodiamina, dipropilenodiamina, N-ciclohexilpropilenodiamina-(1,3), N-hidroxietylpropilenodiamina, 1,6-hexametilenodiamina, piperacina, fenilenodiaminas, 4,4-diamino-difenil-metano, 4,4-dia
75 mino-diciclohexil-metano, N-hidroxietylpropilenodiamina, N,N'-bis-(hidroxietyl)dietilenotriamina, N-(hidroxipropil)die
tilenotriamina, N-(hidroxipropil)-1,2-diaminopropano, diciano
diamida, poliamidoaminas etc.

80 La obtención de los carbamatos se verifica de manera conocida por transformación de aminas y respectivamente de poliaminas con anhídrido carbónico. Indíquese como ejemplo la obtención de carbamato de etilenodiamina: se disuelven 100 g de etilenodiamina seca en 500 ml de metanol absoluto y se alimenta durante 4 horas aproximadamente anhídrido carbónico
85 seco a -10° C. Se elimina el disolvente en el vacío y se absorbe el residuo en éter. Se filtra rápidamente por aspiración el carbamato insoluble en éter, se lava ulteriormente con un poco de éter y se seca inmediatamente a temperatura ambiente en el armario de secado en vacío. (J.Am. Chem.Soc.
90 73 (1951) pág. 1829 y J.Am.Chem.Soc. 70 (1948), pág. 3865).

En reacciones análogas se obtienen, por ejemplo, los carbamatos de 1,2-propilenodiamina, 1,3-propilenodiamina,

315227⁻⁵



1,4-butilenodiamina, dietilenotriamina, 1,6-hexametilenodiami
na, piperacina, 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, etc.

95 La obtención de los plásticos celulares por el procedi-
miento según la invención es ejecutada mezclando la cantidad
calculada de carbamato en la resina y calentando a la tempe-
ratura de descomposición del carbamato. También pueden emplear-
se mezclas de carbamato y de poliamina, empezando el endure-
100 cimiento a temperatura ambiente en el caso de poliaminas de ba-
jo peso molecular. Las reacciones de formación de espuma y de
endurecimiento pueden ser reguladas una con respecto a otra
mediante la elección de carbamato y eventualmente de la polia-
mina de modo que se obtienen plásticos celulares de buenos va-
105 lores de resistencia mecánica libres de grietas de tensión.

 Para la obtención de espumas uniformes de una determinada
densidad de poros es ventajoso añadir pequeñas cantidades, por
ejemplo de hasta el 2%, y preferiblemente de hasta el 1%, re-
ferido a la resina, de una materia de actividad superficial.
110 Son, por ejemplo, adecuados los polisiloxanos, los copolímeros
de bloque de polisiloxanos con poli-(óxidos de etileno), los
alcoholes grasos oxietilados, las aminas grasas oxietiladas,
los ácidos grasos oxietilados y los alquifenoles oxietilados,
los sulfatos de alcoholes grasos, los alquil- y los arilsulfo
115 natos, los productos de condensación por bloques de óxidos de
polietileno y de óxido de polipropileno, los aceites de para-
fina así como las ceras.

 Además, pueden añadirse a los epóxidos numerosas materias
indiferentes. Así, por ejemplo, pueden añadirse materias de
120 relleno, materias colorantes, plastificantes y medios protec-



315227

tores contra las llamas.

Los plásticos celulares obtenidos según la invención pueden ser empleados con buenos resultados como medios aislantes contra el frío, el calor y el sonido. Además, pueden utilizarse como materias aislantes en el sector electrotécnico y pueden encontrar también múltiples empleos en la construcción de aviones, de cohetes y de carrocerías.

Ejemplo 1

En 100 g de éter diglicidílico de 4,4'-dioxi-difenil-2,2-propano con el equivalente epoxídico 192 se mezclan bien, con una varilla de vidrio, 13,5 g de carbamato de etilenodiamina y 1 g de aceite de silicona y se calienta hasta aproximadamente 70° C. El anhídrido carbónico que se desprende del carbamato hace espumar la resina epoxídica, produciéndose un simultáneo endurecimiento de la espuma. El plástico celular obtenido es extraordinariamente duro y posee un peso específico de 45 kgs./m³.

Ejemplo 2

Se mezclan bien 100 g de éter diglicidílico del 4,4'-dioxidifenil-2,2-propano con el equivalente epoxídico 192 con una mezcla de 6,7 g de carbamato de etilenodiamina, 6 g de dietilenotriamina y 0,5 g de poli-(óxido de etileno). A los pocos minutos empiezan, con calentamiento espontáneo de la mezcla de reacción, la espumación y el endurecimiento. El plástico celular obtenido posee un peso específico de 75 kgs./m³.

Ejemplos 3 - 10

Las espumas de resina epoxídica indicadas en la Tabla siguiente fueron obtenidas según los Ejemplos 1 y 2. Como ti-

315227-5



150 po de resina se empleó el éter diglicídico del 4,4'-dioxi-
difenil-2,2-propano con el equivalente epoxídico 192 (índice
epoxídico 0,52) y respectivamente con el equivalente epoxídi-
co 176 (índice epoxídico 0,57).

155 En los ejemplos siguientes 3-10 se indican ambos tipos
con el nombre de resina.



315227

T a b l a

Ejemplo	Peso	Componentes de la reacción	Peso específico del plástico celular kgs./m ³
160	3 100 17 3,9 1,0	Resina (equiv.epox.192) Carbamato de piperacina Etilenodiamina Aceite de silicona	46
165	4 100 17 6	Resina (equiv.epox.192) Carbamato de piperacina Dietilenotriamina	116
170	5 100 17 7,5 0,5	Resina (equiv.epox.192) Carbamato de piperacina Hexametenodiamina Aceite de silicona	79
	6 100 6,7 6,7 0,5	Resina (equiv.epox.192) Carbamato de etilenodiamina p-fenilenodiamina Aceite de silicona	250
175	7 100 22,8 0,5	Resina (equiv.epox.176) Carbamato de hexametenodia mina Aceite de silicona	56
180	8 100 11,4 4,3 0,5	Resina (equiv.epox.176) Carbamato de hexametenodia mina Etilenodiamina Aceite de silicona	95
185	9 100 11,4 6,0 0,5	Resina (equiv.epox.176) Carbamato de hexametenodia mina Dietilenotriamina Aceite de silicona	76
	10 100 11,4 8,3 0,5	Resina (equiv. epox.176) Carbamato de hexametenodia mina Hexametenodiamina Aceite de silicona	80



315227

190 Ejemplo 11

Se mezclan bien 100 g de éter triglicídico de glicerina de equivalente epoxídico 160 con 14 g de carbamato de hexametileno-diamina y 15 g de piperacina. Después de aproximadamente 2 minutos empieza la espumación y la reticulación con una producción de calor muy grande. La espuma que se forma es, contrariamente a las espumas de los Ejemplos 1 a 10, de una consistencia de goma blanda.

Ejemplo 12

Se mezclan, agitando, 100 g de éter triglicídico de glicerina (equivalente epoxídico 160) con 22,3 g de carbamato de piperacina, 15 g de carbamato de etileno-diamina y 70 g de una amidoamina de un ácido graso linoleico dimerizado. A los pocos minutos, con disociación de anhídrido carbónico del carbamato, se verifica espumación y endurecimiento. La espuma que se forma es muy blanda y tiene poros que van de finos a medianos.

Ejemplo 13

Se mezcla bien y se calienta algo una mezcla constituida por 100 g de resina epoxídica de equivalente epoxídico 176, 17 g de carbamato de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, 5 g de etileno-diamina y 0,5 g de aceite de silicona. A cerca de 60-70° C., el carbamato se descompone con disociación de anhídrido carbónico y empieza el endurecimiento de la resina epoxídica. Se forma un plástico celular muy duro, de un peso específico de 126 kgs./m³.

215 Ejemplo 14

Se mezclan bien a 20°C. 100 g de éter triglicídico de glicerina, de equivalente epoxídico 160, con 21 g de carbamato de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, 7 g de trietilenotetramina

315227



220 y 0,5 g de aceite de silicona. Después de algunos minutos, empie-
zan la espumación y el endurecimiento de la resina epoxídica con
un fuerte calentamiento, formándose entonces una espuma blanda
elástica.

225 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el
17 de Julio de 1.964 bajo el número F 43 467 IVb/39c, se acoge
a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Pro-
piedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

- 230 1). Procedimiento para la obtención de plásticos celulares par-
tiendo de compuestos poliepoxídicos, caracterizado por emplearse
como productos formadores de espuma y endurecedores carbamatos
de mono- y de poliaminas.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por
emplearse mezclas de carbamatos y mono- y respectivamente poliami-
nas.
- 235 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracteriza-
do por el empleo simultáneo de substancias de superficie activa.
- 4). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULARES A BA-
SE DE RESINA EPOXIDICA.

240 Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografía-
das por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 10 de Julio de 1.965

Jaw