



3 1 5 3 9 0

C E R T I F I C A D O   D E   A D I 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:

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 315.227 POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULARES A BASE DE RESINA EPOXIDICA".

- - - - -

Memoria descriptiva

Es sabido que a base de resinas epoxídicas, con adecuados medios endurecedores y en presencia de un agente expansivo, pueden obtenerse plásticos celulares.

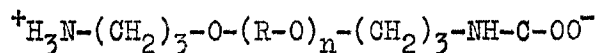
5            Constituye el objeto de la Patente Principal Nº 315.227 un procedimiento para la obtención de plásticos celulares a base de resinas epoxídicas, según el cual se emplean como agentes expansivos carbamatos de mono y de poliaminas. Los carbamatos pueden ser empleados con particular ventaja para la espumación

315300



10 de compuestos poliepoxicos, ya que la amina que se libera del  
carbamato después de la disociación de anhídrido carbónico sirve  
simultáneamente para el endurecimiento de la resina epoxidica.  
En este procedimiento de espumación el plástico celular no es  
contaminado por ulteriores indeseados productos de descomposición  
del agente expansivo susceptibles de influir desfavorablemente en  
15 las propiedades de la espuma.

Ahora bien, según un ulterior desarrollo del procedimiento  
descrito en la Patente Principal, se ha comprobado que las resi-  
nas epoxídicas pueden ser espumadas y endurecidas de manera parti-  
cularmente ventajosa con carbamatos líquidos y solubles en aminas  
20 y en resinas poliepoxicas. Tales carbamatos son, por ejemplo,  
los que contienen en cada molécula uno o varios puentes de éter.  
Estos últimos carbamatos etéreos pueden obtenerse, por ejemplo,  
por procedimientos en sí conocidos por adición de acrilonitrilo  
a di- o polioles, sucesiva hidrogenación y transformación con  
25 anhídrido carbónico de los productos de hidrogenación obtenidos,  
y corresponden a la fórmula general



30 donde R representa un resto ramificado o sin ramificar, alifático,  
cicloalifático, aromático o aralifático, y n representa un número  
entero comprendido entre 0 y 30, y preferiblemente entre 0 y 10.

Como materias iniciales para la adición de acrilonitrilo son  
de considerar, por ejemplo: glicol, butandiol-1,4, butandiol-1,3,  
trimetilolpropano, pentaeritrita, agua, dietilenoglicol, dibutile  
noglicol, hidroquinona, resorcina, 4,4' -dioxidifenilmetano y 1,4-  
35 dimetilohexano.

La ventaja especial de estos carbamatos etéreos para emplear  
según la invención consiste en que la incorporación de puentes

315390



etéreos reduce extraordinariamente el punto de fusión del carbamato. Los carbamatos, en el campo de temperatura de 20-80° C.,  
40 no revelan ya tendencia alguna a la cristalización y en este campo de temperatura son solubles tanto en aminas como en las resinas epoxídicas empleadas. Los plásticos celulares que se obtienen con estos carbamatos se distinguen, a consecuencia de ello, por propiedades muy uniformes y por una estructura de  
45 poros extraordinariamente uniforme.

Los carbamatos para emplear según la invención son muy indicados para endurecer y espumar todas las resinas epoxídicas corrientes.

Las resinas epoxídicas pueden ser derivadas, por ejemplo,  
50 de fenoles de un sólo núcleo y polivalentes, como resorcina, hidroquinona, pirocatequina, o de fenoles de varios núcleos y polivalentes, como 4,4'-dihidroxidifenilmetano y sus numerosos productos de sustitución. También pueden utilizarse éteres poliglicidílicos derivados de alcoholes alifáticos polivalentes,  
55 como glicerina, butandiol-1,4, trimetilolpropano o pentaeritrita, así como de sus productos de transformación de más elevado peso molecular con óxido de etileno u óxido de propileno.

La espumación y el endurecimiento de las resinas epoxídicas puede verificarse con los solos carbamatos para emplear según la  
60 invención. Para ello puede emplearse un único carbamato o una mezcla de distintos carbamatos. Sin embargo, pueden utilizarse también mezclas de amina/carbamato. En muchos casos, este procedimiento es de preferir porque es así posible regular cómodamente el peso por volumen deseado así como las propiedades mecánicas  
65 del cuerpo obtenido por espumación. Además, la espumación puede ser regulada de manera sencilla con la reacción de endurecimiento.

La mezcla de amina/carbamato necesaria por equivalente epoxi

315390



70 dico puede ser variada como se quiera entre 0,9 equivalente de amina/0,1 equivalente de carbamato hasta 0,1 equivalente de amina/0,9 equivalente de carbamato. También puede ser más favorable emplear otras cantidades de amina libre y de carbamato que no sean las cantidades estequiométricas.

75 La espumación y el endurecimiento pueden verificarse en un campo de temperatura de, por ejemplo, 20-200° C. El campo de temperatura preferido, sin embargo, está comprendido entre 50 y 100° C., porque en este campo de temperatura se regulan mejor mutuamente la descomposición de los carbamatos y la reacción de endurecimiento.

80 Además, son posibles adiciones de los más distintos tipos a las resinas epoxídicas. Así, mediante la adición de un 0,01-5%, y preferiblemente de un 0,2-1,2% de sustancias de superficie activa, puede conseguirse una estructura de poros muy uniforme. Además, son posibles adiciones de materias de relleno, de colorantes y de sustancias que le comuniquen a la espuma propiedades de autoextinción.

85 Los plásticos celulares así obtenidos se distinguen por sus excelentes propiedades de resistencia y por su elevada estabilidad a la temperatura y a los agentes químicos. Constituyen excelentes aislantes contra el calor, el frío y el sonido y pueden ser empleadas de muchas maneras en el sector de la construcción y en la fabricación de partes de carrocería, de embarcaciones y de aviones.

90 Las partes mencionadas en los ejemplos siguientes son partes en peso.

95 Ejemplo 1

50 partes de éter diglicidílico del bisfenol A (equivalente epoxídico: 500)



315390

- 57 partes de éter diglicidílico del bisfenol A (equivalente epoxídico: 190)
- 100 10 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano
- 2 partes de éter bis-gama-propilaminico del etilenoglicol
- 9 partes de carbamato de éter bis-gama-aminopropílico del etilenoglicol
- 0,4 partes de fenilmetilpolisiloxano (fenilmetilpolisiloxano DC
- 105 710 de la Dow Corning Corp.)

A la mezcla de resinas epoxídicas fundidas se le añaden los componentes restantes a 50-60°C. Mezclando vigorosamente, la carga de espuma se calienta a 70-80°C. en el transcurso de 10-15 minutos debido a la reacción de endurecimiento exotérmica. A esta temperatura, la mezcla de carbamato/amina se ha disuelto en la resina epoxídica y la espumación empieza al empezar la descomposición del carbamato. Después de 3-8 minutos, la expansión ha concluido y después de otros 10-25 minutos ha concluido el endurecimiento. Se obtiene un cuerpo espumoso duro, libre de huecos y de grietas de tensión, de una estructura de poros muy uniforme y de un peso por volumen de 65 g/l. Proporción de poros cerrados: 80 %.

110

115

Ejemplo 2

- 50 partes de éter diglicidílico del bisfenol A (peso del equivalente epoxídico: 500);
- 120 76 partes de éter diglicidílico del bisfenol A (peso del equivalente epoxídico: 190);
- 5 partes de 4,4'-diaminodieciclohexilmetano;
- 5 partes de éter bis-gama-aminopropílico del 1,4-butandiol
- 19 partes de carbamato de éter bis-gama-aminopropílico del 1,4-butandiol
- 125 0,5 partes de un producto de transformación de sorbita con ácido palmítico y óxido de etileno (Tween 40 de la Atlas Chemical Co.)

315390

6



130 Se mezclan y se espuman los componentes de la manera descrita en el Ejemplo 1. El cuerpo espumoso que se forma tiene un peso por volumen de 49 g/l. Proporción de poros cerrados: 75 %.

Ejemplo 3

- 50 partes de éter diglicídílico del bisfenol A (peso del equivalente epoxídico: 500);
- 135 76 partes de éter diglicídílico del bisfenol A (peso del equivalente epoxídico: 190);
- 5,5 partes de m-fenilenodiamina;
- 7 partes de éter bis-gama-aminopropílico del dibutilenoglicol
- 1,6 partes de carbamato de éter bis-gama-aminopropílico del dibutilenoglicol
- 140 0,4 partes de un producto de condensación de polipropilenoglicol-óxido de etileno (Pluronic L 81 de la Wyandotte Chemicals Corp.).

145 Se mezclan y se espuman los componentes de la manera descrita en el Ejemplo 1. Se obtiene un cuerpo espumoso duro de un peso por volumen de 55 g/l. La proporción de poros cerrados es del 78 %.

Ejemplo 4

- 95 partes de éter diglicídílico del bisfenol A (equivalente epoxídico: 190);
- 3 partes de m-fenilenodiamina;
- 150 5 partes de éter bis-gama-aminopropílico del etilenoglicol
- 17 partes de carbamato de bis-gama-aminopropílico del etilenoglicol
- 0,3 partes de fenilmetilpolisiloxano (fenilmetilpolisiloxano DC 710 de la Dow Corning Corp.).

155 El éter diglicídílico es transformado con la m-fenilenodiamina. Luego se añaden los componentes restantes y se espuma de la manera descrita en el Ejemplo 1. El cuerpo espumoso que se forma tiene un peso por volumen de 36 g/l.

315300

6 ABR 1966



160 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 22 de Mayo de 1.965, bajo el número F 46 127 IVd/39 c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES  
=====

- 165 1). Perfeccionamientos introducidos en el objeto de la Patente Principal Nº 315.227 referente a un procedimiento para la obtención de plásticos celulares a base de resina epoxídica, caracterizados por el hecho de emplearse como espumadores y endurecedores carbamatos líquidos y solubles en aminas y resinas poliepoxídicas, sólo o en mezcla con aminas libres.
- 170 2). Perfeccionamientos según la reivindicación 1), caracterizados por emplearse carbamatos de di- o poliaminas que contienen uno o varios grupos etéreos.
- 3). Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizados por verificarse la espumación a 50-100ºC.
- 175 4). "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 315.227 por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULARES A BASE DE RESINA EPOXIDICA".

Esta Memoria consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 15 de Julio 1.965