

23 J



330070

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:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 315.227
por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULARES A BASE
DE RESINA EPOXIDICA".

Memoria descriptiva

Es sabido que a partir de resinas epoxídicas se pueden obtener plás-
ticos celulares con ayuda de agentes endurecedores apropiados y en pre-
sencia de un agente de espumación.

El objeto de la patente nº 315.227 es un procedimiento para la ob-
tención de plásticos celulares a base de resinas epoxídicas, en el que
se emplean carbamatos de mono y poliaminas en calidad de agente de es-
pumación. Los carbamatos pueden ser empleados con especial ventaja para
el espumado de compuestos poliepoxicos, puesto que la amina liberada



10 después del desprendimiento del dióxido de carbono del carbamato, sirve al mismo tiempo para el endurecimiento de la resina epoxídica. En este procedimiento de espumación no se impurifica el plástico celular por otros indeseables productos de descomposición del agente de espumación, que pudieran influir de manera perjudicial en las propiedades de la espuma.

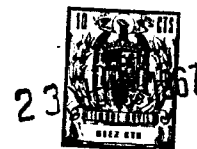
15 Se ha descubierto ahora, que el procedimiento conforme a la patente nº 315.227, destinado a la obtención de plásticos celulares epoxídicos mediante el endurecimiento de compuestos polieporídicos con carbamatos, puede ser mejorado ventajosamente, si como compuestos polieporídicos se emplean telómeros y/o cotelómeros de epóxidos no saturados, con pesos molares de entre 500 y 10.000.

20 Como epóxidos no saturados pueden ser considerados: Glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, éster glicidilalílico del ácido ftálico, éster glicidilvinílico del ácido ftálico, éster alílico del ácido 2,3-epoxibutírico, éster glicidilalílico del ácido carbónico, glicidilsorbato, 25 éster glicidil-alílico del ácido maleico, éster alílico del ácido 2,3-epoxiisovaleriánico, éster alilglicídico, éter 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propan-glicidilvinílico, éter 2,3-epoxiciclopentenil-alílico, éter (2-vinil-oxietil)-glicídico, productos parciales de la reacción de diepóxidos con alcohol alílico, vinilciclohexenmoncepóxido, 1,2-epoxicicloocteno-7, ciclooctadieno-1,5-monóxido, divinilbenzolmonoepóxido, 3,4-epoxiciclopenteno-(1), 1,2-dimetilen-4,5-ciclohexenóxido, 1,2-epoxibuteno-3, así como mezclas de los epóxidos citados.

30 Los epóxidos no saturados pueden ser telomerizados por sí solos, o cotelomerizarse entre sí, o bien también ser hechos reaccionar con otros monómeros polimerizables dotados de enlaces dobles, que no contengan grupos epoxídicos adicionales. Para garantizar un endurecimiento irreprochable, deben existir al menos dos grupos epoxídicos por peso molecular medio de los telómeros así obtenibles. Más favorable es que al peso molecular medio correspondan más de dos grupos epoxídicos, estando determinado el límite superior de los grupos epoxídicos existentes por el grado de telomerización y por el porcentaje del monómero que contiene grupos epoxídicos. Así, por ejemplo, puede un telómero del éter alilglicídico con un peso

35

40



45 molecular medio de 4.000, contener aproximadamente 30 grupos epoxídicos. Preferentemente se emplean telómeros y cotelómeros, cuyo peso molecular oscila entre 800 y 4.000.

50 Como monómeros no saturados, que no presentan grupos epoxídicos, pueden emplearse, por ejemplo: Estirol, cloruro de vinilo, éster metílico del ácido acrílico, éster butílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido acrílico, vinilacetato, vinilisobutirato, cloruro de vinilideno, etileno, propileno, butadieno, acrilonitrilo, metilmetacrilato, butilmetacrilato, cloropreno, éter vinilmetílico, éter viniletílico, éter vinilisobutílico, así como mezclas de los compuestos citados.

55 La obtención de los telómeros o cotelómeros puede realizarse por los métodos en sí conocidos. La telomerización o cotelomerización se lleva a cabo preferentemente en una solución al 20 a 50% en un disolvente, tal como cumol, xilol, toluol, benzol, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno, tricloroetileno, etilacetato, isopropilacetato, acetona, isopropil-metil-cetona, clorobenzol, dioxano, isobutilmetilcetona o isopropanol, a 50 a 120° C., y en presencia de 0,5 a 3% 60 en peso, con relación a los monómeros empleados, de un catalizador, tal como, por ejemplo, percarbonato diisopropílico, dinitrilo azodiisobutírico, peróxido dibenzoílico, peróxido dicumílico, peróxido di-terc-butílico o hidroperóxido cumílico.

65 Los telómeros o cotelómeros obtenibles de este modo, pueden ser empleados por sí solos. Ahora bien, en muchos casos resulta ventajoso emplear mezclas de los citados telómeros y/o cotelómeros. Otra forma de realización preferente del procedimiento, estriba en emplear los citados telómeros y/o cotelómeros mezclados con otros compuestos citados en la 70 patente principal, que contengan al menos 2 grupos epoxídicos. Entre estos compuestos es a su vez especialmente apropiado el producto de la condensación del 2,2-difenilolpropano con epiclorhidrina. Si se emplean mezclas de telómeros y/o cotelómeros con otros compuestos que contengan grupos epoxídicos, entonces se utilizan mezclas, en las que el telómero y/o el cotelómero esté presente en cantidades de entre 5 y 95, convenientemente de entre 10 y 50% en peso. 75

Dada la gran cantidad de proporciones de mezcla posibles, así como

80 las posibilidades de combinación en la obtención de los cotelómeros, y con ayuda del grado de telomerización de cada caso, se puede ajustar a voluntad la viscosidad inicial de la mezcla a espumar con los carbamatos, viscosidad que es de especial importancia para el éxito de la espumación. Asimismo es posible obtener con las proporciones de mezcla más arriba indicadas, resinas epoxídicas con un contenido muy diverso de grupos epoxídicos y, por lo tanto, con un número muy variado de puntos de ligadura. La resistencia a la presión, la tenacidad, la elasticidad y 85 otras propiedades importantes de los plásticos celulares pueden, por consiguiente, ser variadas a voluntad y ajustarse entre sí.

La velocidad de endurecimiento de los diversos telómeros o cotelómeros es muy diversa, según la clase de los monómeros empleados. Mediante el empleo de mezclas de telómeros distintos, o bien utilizando mezclas 90 de los telómeros o cotelómeros con otras resinas epoxídicas, se puede ajustar de este modo a voluntad el proceso de endurecimiento y espumación iniciado mediante la adición de los carbamatos. En esta forma de trabajo, en la que los diversos epóxidos pueden reaccionar sucesivamente unos tras otros, se evita, por lo tanto, que la cantidad de calor producido por la reacción de endurecimiento, fuertemente exotérmica, se presente 95 bruscamente, tal como es el caso, por ejemplo, cuando se endurece y espuma exclusivamente el éter diglicídico del bisfenol.A. Especialmente al tratarse de cantidades bastante grandes, se pueden producir en el interior del bloque de plástico celular formaciones de grietas y fenómenos de descomposición. Estas indeseables descomposiciones debidas a una temperatura demasiado alta en el interior del plástico celular, pueden ser 100 evitadas al emplearse mezclas con los telómeros o cotelómeros a utilizar de acuerdo con el invento.

105 Como endurecedores, y al mismo tiempo como agentes de espumación, se pueden emplear los mismos carbamatos o mezclas de carbamatos y aminas, en las mismas proporciones de mezcla y en idénticas condiciones de trabajo, que han sido indicados en la patente principal nº 315.227 y en las patentes adicionales nº 315.389 y nº 315.390.

110 Carbamatos apropiados son, por ejemplo: Carbamato de etilendiamina, carbamato de tetrametilendiamina, carbamato de trimetilhezametilendiamina, carbamato de diaminoisononadecano, carbamato de N-(β -hidroxietil)



-etilendiamina o carbamato de etilenglicol-bis- γ -amino-propiléster.

Los telómeros y cotelómeros a emplear conforme al invento, son apropiados asimismo para la espumación mezclados con todas las resinas epoxídicas allí mencionadas, siendo posible agregar las mismas sustancias tensoactivas, materias de carga, colorantes y sustancias que confieren a la espuma propiedades autoextintoras.

Las partes citadas en los ejemplos siguientes, son partes en peso.

Ejemplo 1

120 120 partes de éter alilglicídico telómero (equivalente epoxídico:120)
 20 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano
 7 partes de N-(β -hidroxietil)etilendiamina
 30 partes de N-(β -hidroxietil)etilendiamin-carbamato
 125 0,8 partes de aceite de silicona (L-531 de la Unión Carbide Chemicals Co.)

Los componentes se mezclan entre sí a 70 - 80°, y se espuman. Al cabo de 10 - 15 minutos está finalizado el proceso de espumación y se obtiene un cuerpo celular duro, exento de cavidades y de grietas producidas por tensiones, y con una estructura de poros uniforme y un peso de 80 g/l.

Ejemplo 2

131 partes de un cotelómero de éter alilglicídico y glicidilacrilato (equivalente epoxídico: 131)
 14 partes de m-fenilendiamina
 135 17 partes de carbamato de tetrametilendiamina
 0,8 partes de aceite de silicona (L-531 de la Unión Carbide Chemicals Co.)

Los componentes se mezclan entre sí a 70 - 80°, y se espuman. Al cabo de 10 - 15 minutos está finalizado el proceso de espumación y se obtiene un cuerpo celular duro, exento de cavidades y de grietas producidas por tensiones, y con una estructura de poros uniforme y un peso de 75 g/l.

Ejemplo 3

145 126 partes de un cotelómero de acetato de vinilo y éter alilglicídico (equivalente epoxídico: 210)
 7,5 partes de trietilentetramina
 9 partes de carbamato de propilendiamina

23 JU



0,8 partes de aceite de silicona (L-531 de la Unión Carbide Chemicals Co.)

150 Los componentes se mezclan entre sí a 70 a 80°, y se espuman. Al cabo de 10 a 15 minutos está finalizado el proceso de espumación y se obtiene un cuerpo celular duro, exento de cavidades y de grietas producidas por tensiones, y con una estructura de poros uniforme y un peso de 125 g/l.

155 Ejemplo 4

76 partes de éter diglicídico del bisfenol A (equivalente epoxídico: 190)

35 partes de un cotelómero de etilacrilato y glicidilacrilato (peso molecular: 3500; equivalente epoxídico: 350)

160 5 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano

3,5 partes de N-(β-hidroxietil)etilendiamina

15 partes de N-(β-hidroxietil)-etilendiamin-carbamato

0,4 partes de aceite de silicona (DC 710 de la Dow Corning Corp.)

165 A la mezcla fundida de resinas epoxídicas se agregan los componentes restantes a 50 a 60°. Al mezclarse intensamente, se calienta la preparación de espuma como consecuencia de iniciarse la reacción de endurecimiento, llegando en el transcurso de 10 a 15 minutos a 70 a 80°. A esta temperatura comienza a descomponerse el carbamato y da comienzo la espumación. Después de 3 a 8 minutos está finalizado el proceso de espumación en el armario estufa a 80°, y transcurridos otros 30 a 60 minutos, también el proceso de endurecimiento. Se obtiene un cuerpo celular duro, exento de cavidades y de grietas producidas por tensiones, con un peso de 51 g/l.

170 Ejemplo 5

175 76 partes de éter diglicídico del bisfenol A (equivalente epoxídico: 190)

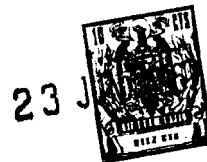
61 partes de un cotelómero de vinilacetato y éter alilglicídico (peso molecular: 2400; equivalente epoxídico: 610)

3 partes de m-fenilendiamina

180 4 partes de N-(β-hidroxiopropil)etilendiamina

16 partes de N-(β-hidroxiopropil)etilendiamin-carbamato

0,5 partes de aceite de silicona (DC 710 de la Dow Corning Corp.)



185 Los componentes se mezclan y espuman de la manera que ha sido descrita en el ejemplo 4. Se obtiene un cuerpo celular duro, con un peso de 55 g/l.

Ejemplo 6

- 76 partes de éter diglicídico del bisfenol A (equivalente epoxídico: 190)
- 190 70 partes de un coletlómero de estírol y glicidilmetacrilato (peso molecular 3600, equivalente epoxídico 700)
- 5 partes de 4,4'-diaminodieciclohexilmetano
- 22 partes de etilenglicol-bis- γ -aminopropiléter-carbamato
- 0,6 partes de aceite de silicona (L-531 de la Unión Carbide Chemicals Co.)

195 Los componentes se mezclan y espuman de la manera que ha sido descrita en el ejemplo 4. Se obtiene un cuerpo celular duro, con un peso de 59 g/l.

Ejemplo 7

- 200 76 partes de éter diglicídico del bisfenol A (equivalente epoxídico: 190)
- 67 partes de un coletlómero de vinilisobutirato y éter alilglicídico (peso molecular: 2300; equivalente epoxídico: 70)
- 5 partes de 4,4'-diamino-difanilmetano
- 4 partes de trimetilhexametilendiamina
- 205 17 partes de trimetilhexametilendiamin-carbamato
- 0,6 partes de aceite de silicona (L-531 de la Unión Carbide Chemicals Co.)

210 Los componentes se mezclan y se espuman de la manera que ha sido descrita en el ejemplo 4. Se obtiene un cuerpo celular duro, con un peso de 60 g/l.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 12 de Agosto de 1.965 bajo el número F 46 870 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

215

REIVINDICACIONES

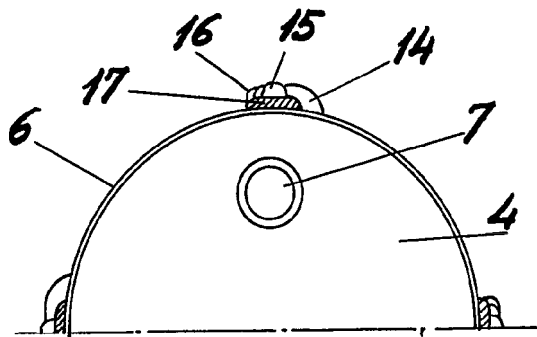
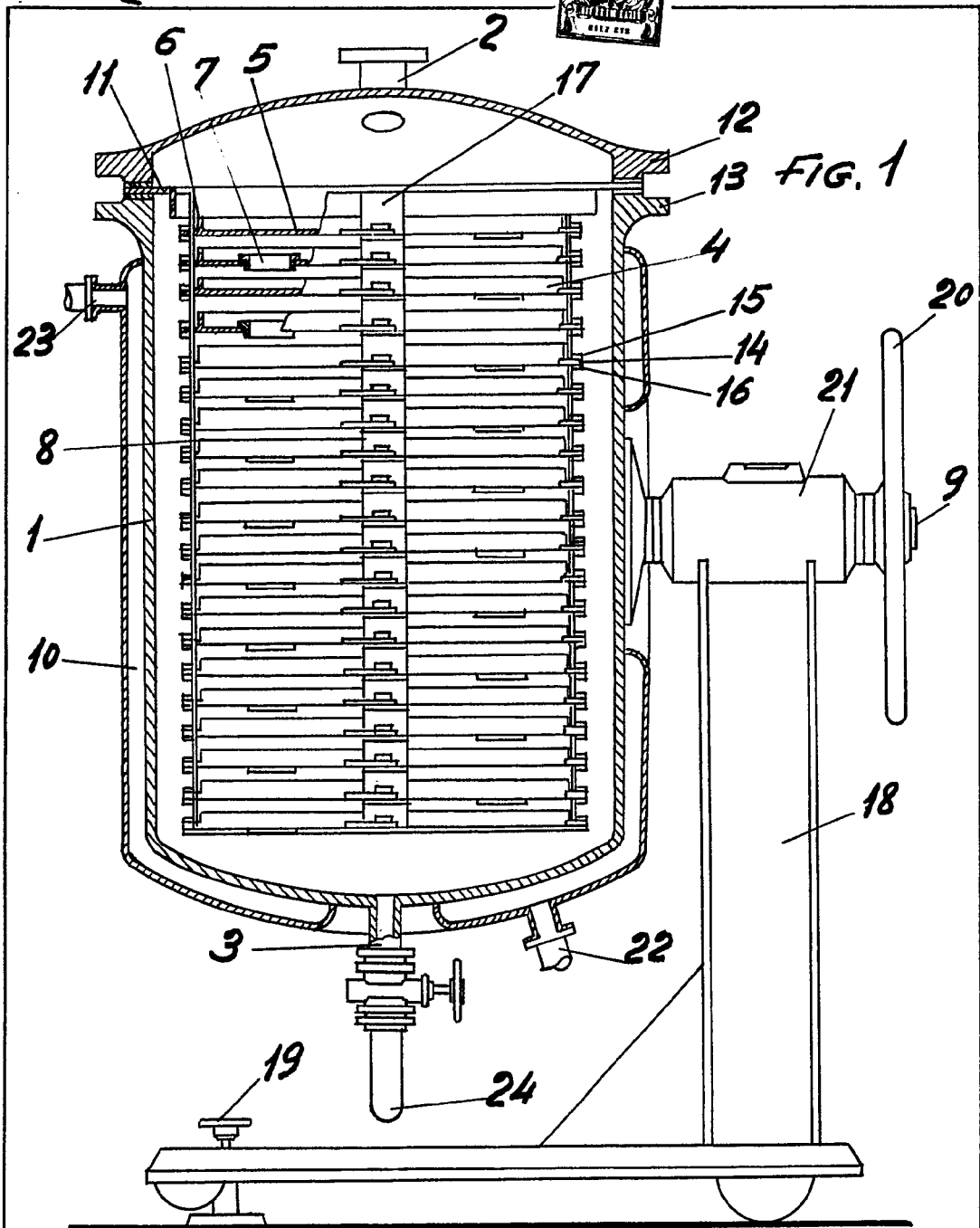
1). Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 315.227 por un procedimiento para la obtención de plásticos celulares a base de resina epoxídica mediante el endurecimiento de compuestos poliepoxídicos

23 JUN



- 220 cos con carbamatos, caracterizadas porque como compuestos poliepoxídicos se emplean telómeros y/o cotelómeros de epóxidos no saturados, con pesos moleculares de entre 500 y 10.000.
- 225 2). Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizadas por emplearse mezclas de telómeros y/o cotelómeros con otros compuestos que contienen al menos dos grupos epoxídicos.
- 230 3). Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1) y 2), caracterizadas por emplearse mezclas de telómeros y/o cotelómeros con el producto de la condensación del 2,2-difenilolpropano con epiclorhidrina.
- 230 4). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULARES A BASE DE RESINA EPOXIDICA".
- 230 Esta Memoria consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 9 de Agosto de 1.966



Escala variable
Madrid: 9 Agosto de 1966

FIG. 2