

357506

30



PATENTE DE INVENCION

Le A 10 769-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de resinas epoxídicas"

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

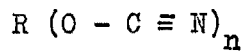
La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de nuevos productos sintéticos a partir de cianatos aromáticos con dos radicales cianato como mínimo por molécula y compuestos poliepóxido con más de un radical epóxido por molécula.



Se ha descubierto un procedimiento para la obtención de materiales sintéticos que se caracteriza porque los compuestos epóxido, con más de un radical epóxido por molécula, se hacen reaccionar con cianatos aromáticos con dos radicales cianato como mínimo por molécula.

5.

De especial interés para el procedimiento según la presente invención son los cianatos aromáticos di- o polifuncionales de fórmula general:



10.

en la que n representa un número entero igual o superior a 2, preferentemente 2 - 6, y R significa un resto aromático, en caso dado enlazado por un miembro de puente. El radical ácido ciánico está siempre enlazado con el núcleo aromático.

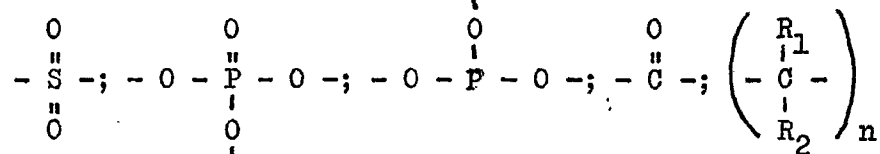
15.

Los restos aromáticos contienen como mínimo 6 átomos de carbono, preferentemente 6 - 12 átomos de carbono. Se derivan, por ejemplo, del benceno, de la naftalina, del antraceno, del difenilo, etc.

20.

El resto aromático R, interrumpido por miembros de puente, posee como mínimo 12 átomos de carbono, preferentemente 12 - 36 átomos de carbono. Esta constituido de restos aromáticos (anillos) con un mínimo de 6 átomos de carbono, preferentemente 6 átomos de carbono. Los miembros de puente pueden ser átomos o grupos de átomos. Como ejemplo, sean mencionados: - O -; - S -;

25.



30.

en donde R₁ y R₂, que pueden ser iguales o distintos, significan hidrógeno o restos alquilo inferior con 1-4 átomos de

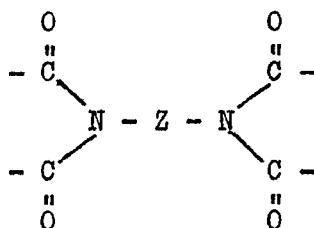


carbono y n representa un número entero entre 1 y 6; además, los puentes pueden ser asimismo un resto de ciclo-pentano o ciclohexano, en caso dado sustituido por radicales alquilo inferior con 1 - 4 átomos de carbono;

5.

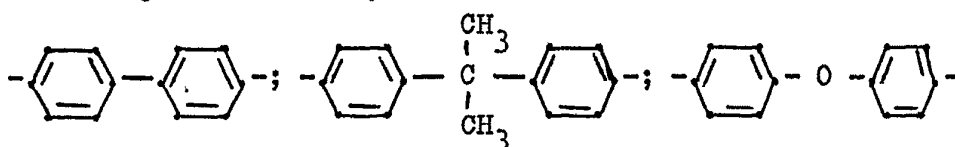
$$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-; \overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{X}-\text{R}-\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$$
 donde X = O, NH, NR' (R' = resto alquilo inferior con 1-4 átomos de carbono), además R puede ser un resto hidrocarburo y, especialmente en el caso de X = O, un resto de un oligo- ó poliglicol, de un poliéter, poliéster o poliuretano, y, en el caso de X = NH ó NR', un resto de una poliamida, poliamida o poliúrea; el miembro puente

10.



15.

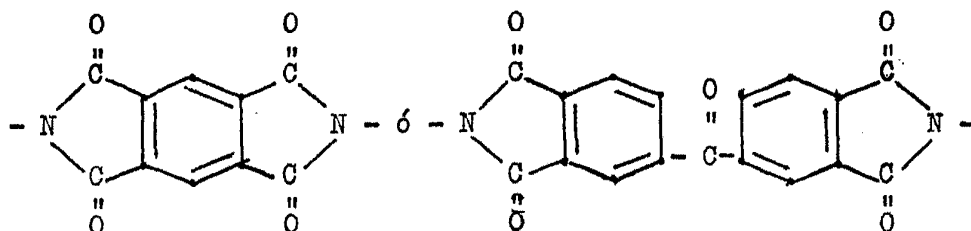
, en la que Z significa por ejemplo: $(-\text{CH}_2-)_2-6;$



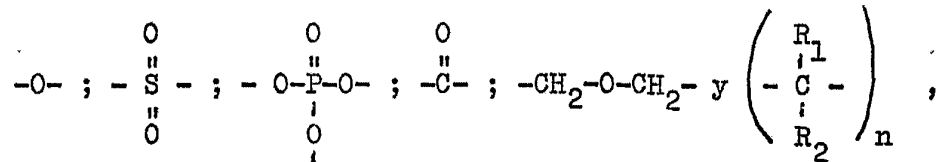
20.

además el miembro de puente puede representar también restos tales como por ejemplo

25.



Preferentemente los miembros de puente deben significar:



donde R₁ y R₂ y n tienen el significado arriba indicado.

5. Los restos aromáticos pueden llevar sustituyentes tales como grupos alquilo con 1-6 átomos de carbono, cicloalquilo con 5-7 átomos de carbono, aralquilo, tales como bencilo, o feniletilo, arilo, tales como fenilo ó naftilo, radicales alcoxi con 1-6 átomos de carbono en el resto alquilo, halógeno tal como cloro, bromo o fluor, radicales nitro, radicales carboxilato, carboxilamida, carboxilnitrilo o sulfonato. Preferentemente se emplean cianatos aromáticos que contienen núcleos aromáticos sin sustituir.
- 10.

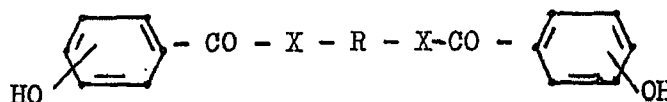
15. Para el procedimiento según la presente invención es, posible sin más, emplear también mezclas de los cianatos.

- En especial sean mencionados los siguientes cianatos aromáticos: m- ó p- fenilenbiscianato, 1,3,5-triacianatobenceno, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6-, 2,7-dicianatonaftalina, 1,3,6-tricianatonaftalina, 4,4'-dicianatodifenilo, 2,2'-dicianatodinaftilo-1,1'), 2-metil-1,4-dicianatobenceno, 2-cloro-1,4-dicianatobenceno, 2,3-diciano-1,4-dicianatobenceno, 4-cloro-1,3-dicianatobenceno, 4-acetil-1,3-dicianatobenceno, 2-nitro-1,3-dicianatobenceno, 3,5,3',5'-tetracloro-2,2'-dicianato-difenilo, además las bis- ó policianatoquinonas, tales como 1,4-dicianatonaftoquinona, 1,4- ó 1,5-dicianatoantraquinona, pero también los compuestos bis- o policianato cuyos restos aromáticos, que llevan el radical cianato, están enlazados por miembros de puente, tales como el 2,2'- ó 3,3'- ó 4,4'-dicianatofifenil
- 20.
- 25.
- 30.



5. metano; 4,4'-dicianatodifeniletano-(1,1') o bien -(1,2); 2,2-bis-(4-cianatofenil)-propano; 2,4-bis-(4-cianatofenil)-2-metilpentano; 1,1-bis(4-cianatofenil)-ciclohexano; 4,4', 4''-tricianatotrifenilmetano; 4,4'-dicianatodifeniléter; 4,4'-dicianatodifenilsulfuro; 4,4'-dicianatodifenil sulfona; 4,4'-dicianatodibenciléter; 4,4'-dicianatodibenciltioéter; 2,2'-dicianato-3,5,3',5'-tetrametildibenciléter; 4,4'-dicianatobenzofenona; 2,2-bis-(4-cianato-3,5-diclorofenil)-propano; tri-(4-cianatofenil)-fosfato.

10. Además son adecuados aquellos policianatos que se obtienen de productos de condensación, químicamente no claramente definidos, de fenoles y aldehídos, especialmente formaldehído, por ejemplo novolacas o resinas de xileno-formaldehído fenol-modificadas, mediante reacción de halogenociano en presencia de una base según una
 15. propia solicitud de patente más antigua (véase la patente alemana 1.251.023). Sean además mencionados aquellos bis- (ó poli-)cianatos, que se derivan de los bis-(ó poli-)fenoles de la fórmula indicada más abajo, y que se
 20. pueden obtener de estos con un halogenociano y una base:

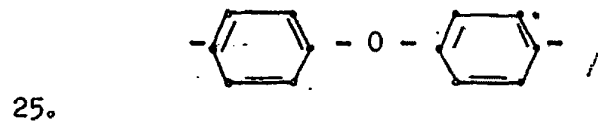
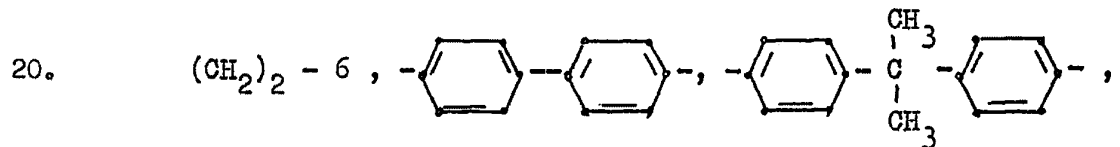
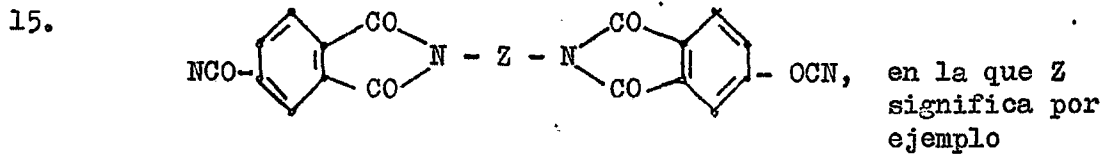
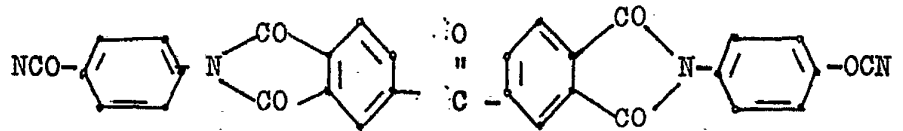
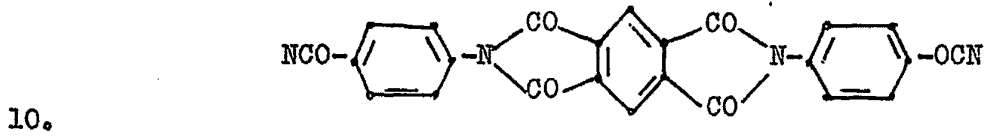
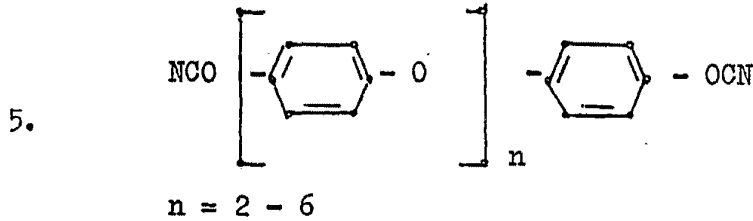


25. X significa aquí O ó NH ó NR'.
 R significa un resto hidrocarburo y en el caso de X = O, un resto de un oligo- o poliglicol, de un poliéter, poliéster o poliuretano, y en el caso de X = NH ó NR', un
 30. resto de una poliamina, poliamida o poliurea, R' deberá



significar un resto alquilo inferior.

Además seⁿ mencionados:



Los cianatos aromáticos a emplear según la presente invención se pueden obtener según la patente francesa 1.289.079, o bien, según las condiciones de esta patente, de fenoles bi- ó polivalentes y halociano a temperaturas de hasta 65°C en presencia de alcalis, sales de reacción

30.



alcalina o de aminas terciarias.

- Como compuestos poliepóxido para el procedimiento de la presente invención son prácticamente adecuados todos los compuestos poliepóxido que contienen más de un radical epóxido en la molécula. Sin embargo también es posible emplear mezclas de compuestos poliepóxido y compuestos monoepóxido, tal como fenilglicidiléter, alilglicidiléter, fenilglicidiléter, sustituido por radicales alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o radicales ciclohexilo, ó butilglicidiléter, etc.
- 5.
- 10.

- Los compuestos poliepóxido a emplear pueden ser poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, por ejemplo de 4,4'-dioxidifenilmetano, de 4,4'-dioxidifenildimetilmetano, de 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona, de tris-(4-hidroxifenil)metano, de los productos de cloración y bromación de los difenoles antes mencionados, de hidroquinona, resorcina y novolacas (es decir, de los productos de reacción de fenoles mono- y polivalentes con aldehídos, especialmente formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos, de difenoles, que se obtuvieron por esterificación de 2 moles de la sal sódica de un ácido oxicarboxílico aromático con un mol de un dihaloalcano o dihaloalquiléter (véase patente británica 1017612) de polifenoles, que se obtuvieron por condensación de fenoles y haloparafinas de cadena larga, conteniendo como mínimo dos átomos de halógeno (véase patente británica 1.024.288).
- 15.
- 20.
- 25.

- Además sean mencionados los compuestos poliepóxido a base de aminas y epiclorhidrina, por ejemplo N-di-2,3-epoxipropil-anilina, N,N'-dimetil-N,N'-diepoxi-
- 30.

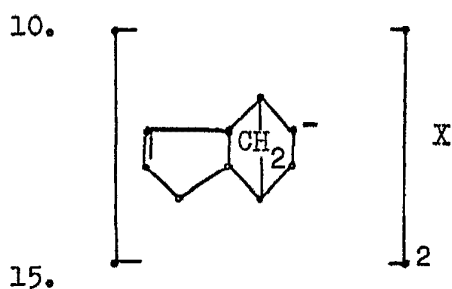
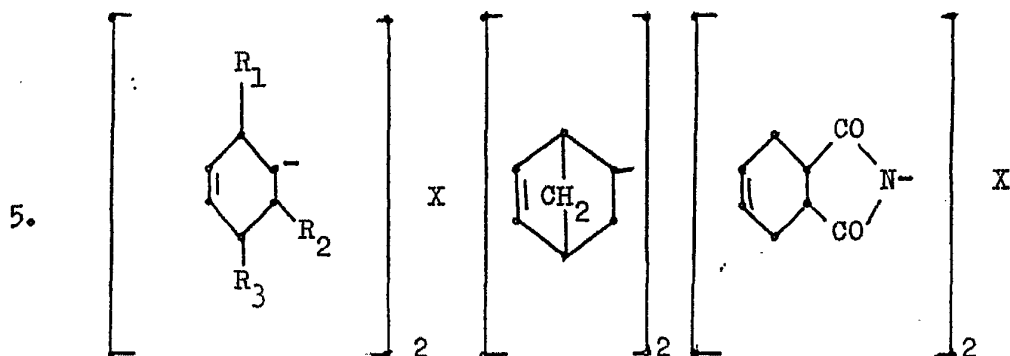


propol-4,4'-diamino-difenilmetano, N,N'-tetraepoxipropil-4,4'-diamino-difenilmetano, N-diepoxipropil-4-amino-fenil glicidiléter (véanse las patentes británicas 772.830 y 816.923).

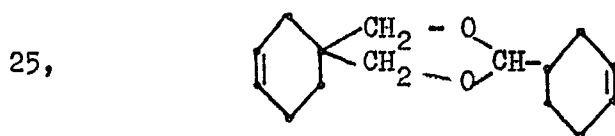
5. Además entran en consideración los glidilésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos polivalentes, por ejemplo elftalato diglicilico, el adipinato diglicilico y glicidilésteres de productos de reacción de 1 mol de un anhídrido dicarboxílico cíclico y 1/2 mol de un diol o bien 1 mol de un poliol con n grupos hidroxilo o hexahidroftálatⁿo diglicilico, que, en casoado, pueden estar sustituidos por radicales metilo.
10. Los glicidiléteres de alcoholes polivalentes, por ejemplo, de 1,4-butanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita. Son además de interés los cianuratos triglicilicos, la di-N,N'-diepoxipropiloxamida, los poliglicidiltioéteres de tioles polivalentes, por ejemplo de bismercaptometilbenceno.
15. Finalmente sean mencionados los productos de epoxidación de compuestos varias veces insaturados, tales como aceites vegetales y sus productos de transformación, los productos de epoxidación de di- y poliolefinas, tales como butadieno, vinilciclohexeno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, los polímeros y copolímeros que contienen aún enlaces dobles epoxidables, por ejemplo, a base de polibutadieno, poliisopreno, copolpímeros de butadieno-estireno, divinilbenceno, dicitlopentadieno, poliésteres insaturados, además los productos
20. de epoxidación de olefinas, que se obtienen por adición
- 25.
- 30.



según Diels-Alder, por ejemplo, por epoxidación de



donde X significa los más distintos miembros de puente, tales como, por ejemplo -O-CH₂-CH₂-O-, -CH₂-OOC- y R₁, R₂ y R₃ significan hidrógeno, alquilo, alqueno, así como carboxialquilo; además los productos de epoxidación de compuestos policíclicos con estructura de espirano, tal y como se pueden obtener, por ejemplo, por epoxidación de



Preferentemente se emplean para el procedimiento de la presente invención los siguientes compuestos poliepóxido:

30.



Los poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, especialmente de bisfenol A, los compuestos poliepóxido a base de aminas aromáticas, especialmente bis-(N-epoxipropil)anilina, N,N'-dimetil-N,N'-diepoxipropil-4,4'-diaminodifenilmetano y N-diepoxipropil-4-aminofenilglicidiléter, poliglicidilésteres de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, especialmente hexahidroftalato diglicilico y el poliepóxido del producto de reacción de 3 moles de anhídrido hexahidroftálico y un mol de trimetilolpropano; diciticlopentadiendiepóxido y 3,4-epoxihexahidrobencal-3', 4'-epoxi-1', 1'-bis-(oximetil)-ciclohexano.

La proporción cuantitativa, con la cual los cianatos aromáticos se hacen reaccionar con los compuestos 1,2-epóxido se selecciona de manera que por un equivalente de cianato correspondan 0,5 hasta 2, preferentemente 0,7- 1,4-radicales epóxido. Bajo un equivalente de cianato se entiende la cantidad de cianato en gramos que contiene un radical cianato.

Aquí se puede llevar la reacción también de manera que primeramente se emplee un exceso en cianato aromático o compuesto epóxido para la formación del producto de adición previo y el producto de adición previo se sigue reaccionando más tarde con el compuesto epóxido o cianato.

Por lo general se efectúa la reacción del cianato con los compuestos epóxido, de manera que los componentes se calienten bajo agitación hasta que se obtenga un líquido homogéneo. Este se puede colar en moldes y hacer reaccionar a productos sintéticos a temperaturas



entre 0 250°C, preferentemente entre 50 y 200°C, según la reactividad del cianato y de los compuestos epóxido.

Los tiempos necesarios dependen asimismo de las reactividades y ascienden desde pocos minutos a

5. varias horas.

A las mezclas de cianatos y compuestos epóxido se pueden agregar antes de la reacción materiales de carga, tales como por ejemplo, minerales molturados, pigmentos, colorantes, ceras de petróleo y bitúmenes, materiales de refuerzo, tales como por ejemplo, fibras de

10.

crystal, tejidos, o reblandecedores, así como mezclas de los aditivos arriba mencionados, para influenciar así las propiedades de los cuerpos moldeados a obtener. Los cuerpos moldeados pueden contener además incorporados

15.

otros materiales, tales como, por ejemplo, partes metálicas como componentes conductores de corriente o tensión.

También es posible interrumpir la reacción del cianato con los compuestos epoxi en un momento, por ejemplo mediante enfriamiento, en el que se forma una resina sólida a temperatura ambiente, aún soluble en disolventes, tal como por ejemplo, en acetona, y aún fusible a temperaturas más elevadas o deformable bajo presión.

20.

25.

Esta resina se puede seguir reaccionando con materiales de carga, colorantes y materiales de refuerzo, tales como fibras de cristal, en un momento ulterior, bajo calor y bajo presión, para obtener los materiales sintéticos según la presente invención en forma de cuerpos moldeados.

30



5. Pero también se puede preparar una solución del cianato y los compuestos epóxido en un disolvente, tal como por ejemplo acetona, metiletilcetona o metilglicolacetato y aplicar esta solución, en la presente forma o después de calentar, sobre distintas bases. Mediante calentamiento a temperaturas más elevadas se evapora primeramente el disolvente y después se obtienen los materiales sintéticos de la presente invención en forma de películas y revestimientos delgados.

10. También es posible emplear la solución, en caso dado previamente calentada, del cianato y compuestos epóxido para la impregnación de bandas de papel o de tejido. Estas se pueden elaborar bajo calor y presión a materiales de capas prensados.

15. Las distintas formas descritas para la realización de la reacción de los cianatos con los compuestos epóxido conducen a unos materiales sintéticos con buenas propiedades mecánicas y eléctricas. Muestran una buena adhesión sobre distintas bases y tienen una buena estabilidad térmica. Además son estables a los disolventes y productos químicos.

20. Bajo materiales sintéticos se entienden, en la presente solicitud, cuerpos moldeados, revestimientos, recubrimientos, materiales de aislamiento eléctrico, impregnaciones, películas de laca, productos de capas prensadas, masas prensables, aglutinaciones, etc.

25. Ejemplo 1

30. 100 partes en peso de 4,4'-dicianato-difenil-dimetilmetano, con un peso equivalente de cianato de 139, se mezclaron a 80°C con 132 partes en peso de hexa



5. hidrofталато diglicidílico, con un peso equivalente de epóxido de 170, con lo que se formó un líquido homogéneo Este se vertió en un molde de metal provisto de medios de separación y que se guardó durante 6 horas a 120°C y a continuación durante 24 horas a 180°C en un armario térmico. Después de desmoldear se obtuvo una pieza moldeada de material sintético que era transparente y de color marrón amarillento en la que se determinaron las siguientes propiedades:

10.	Resistencia al choque kp cm/cm ²	15,1
	Resistencia a la flexión kp/cm ²	1350
	Estabilidad de forma al calor, según Martens, °C	182

Ejemplo 2

15. 100 partes en peso de dicianato mencionado en el ejemplo 1 se trataron en lugar de con hexahidrofталато diglicidílico con 116 partes en peso del 3,4-epoxihexahidrobencal-3', 4'-epoxi-II, 1'-bis-(oximetil)-ciclohexano descrito en el ejemplo 1 de la patente francesa 1.233.231, con un peso equivalente de epóxido de 162, en igual forma como en el ejemplo 1. Las propiedades de la pieza moldeada de material sintético obtenida eran las siguientes:

20.	Resistencia al choque kp cm/cm ²	9,7
	Resistencia a la flexión kp/cm ²	1280
25.	Estabilidad de forma al calor, según Martens, °C	217

Ejemplo 3

30. 100 partes en peso de 1,4-dicianatobenceno, con un peso equivalente de cianato de 80, se agitaron a un líquido homogéneo a 100°C con 232 partes en peso de 4, 4'-bis-(2,3-epoxi-propoxi-difenil)-dimetilmetano, obte-



nido de 4,4'-dioxidifenildimetilmetano y epiclorhidrina, con un peso equivalente de epóxido de 190. Por lo demás se procedió como se ha descrito en el ejemplo 1. Las propiedades de la pieza moldeada de material sintético obtenida eran:

- 5.
- | | |
|---|------|
| Resistencia al choque kp cm/cm^2 | 18,5 |
| Resistencia a la flexión kp/cm^2 | 1385 |
| Estabilidad de forma al calor, según Martens $^{\circ}\text{C}$ | 160 |

Ejemplo 4

10. 100 partes en peso de 4,4'-dicianatodifenil-sulfona, con un peso equivalente de cianato de 150, y 250 partes en peso de un compuesto epóxido, obtenido de 4,4'-dioxidifenildimetilmetano y epiclorhidrina, con un peso equivalente de epóxido de 380, se disolvieron en 300 partes en peso de etilglicolacetato a 80°C . La solución se vertió sobre chapas de hierro que se recoció durante 10 minutos a 120°C y durante 15 minutos a 180°C . Se obtuvieron revestimientos de laca amarillo-marrón que a la temperatura ambiente y a 180°C mostraban una gran dureza y adherencia.
- 15.
- 20.

Ejemplo 5

25. 100 partes en peso de un policianato, que se obtuvo por reacción de una novolaca, preparada a partir de fenol y formaldehído en proporción molar 1:1, con clorociano, y que mostraba un peso equivalente de cianato de 132, se disolvió junto con 144 partes en peso del compuesto epóxido mencionado en el ejemplo 3, en 250 partes en peso de una mezcla de acetona/benceno 1:1. En la solución se introdujeron bandas de tejido de cristal que, después de 15 minutos a temperatura ambiente, se
- 30.



almacenaron durante 20 minutos a 120°C en un horno de aire.

5. Los tejidos de cristal impregnados, así obtenidos, (Prepregs) se colocaron en varias capas una encima de la otra y a 160°C y una presión de 30 kp/cm² se prensaron en una prensa caliente. Se obtuvo un material prensado en capas duro en el que se apreciaron las siguientes propiedades.

	Resistencia al choque kp cm/cm ²	50
10.	Resistencia a la flexión kp/cm ²	3200
	Estabilidad de forma al calor, según Martens °C	250

Ejemplo 6

15. 100 partes en peso de 4,4'-dicianatodifenil-dimetilmetano con un peso equivalente de cianato de 139, se mezclaron, a una fusión homogénea, con 135 partes en peso de un 4,4'-(2,3-epoxipropoxi-difenil)-dimetilmetano obtenido de 4,4'-dioxidifeniildimetilmetano y epiclorhidrina, con un peso equivalente de epóxido de 190, a 90°C

20. A continuación se calentó durante 3 horas a 150°C y se volvió a enfriar a temperatura ambiente. Se obtuvo un líquido altamente viscoso que representa un estado intermedio de la formación del material sintético y es muy adecuado para laminar tejidos de cristal:

25. Con un tejido de cristal con ligamento de tela de lino y acabado aminosilánico, se lamina en un molde de prensa a una placa de 4 mm de grosor y se deja endurecer durante la noche a 150°C. Después de desmoldear y un tratamiento térmico de 3 horas a 180°C, el material moldeado obtenido posee los valores siguientes:

30.	Resistencia a la tracción:	2210 kp/cm ²
-----	----------------------------	-------------------------



1968

Resistencia a la flexión:	3310 kp/cm ²
Resistencia a la compresión:	2250 kp/cm ²
Estabilidad de forma al calor, según	
Martens	250° C

5. Ejemplo 7

100 partes en peso de 4,4'-dicianato-difenil-dimetilmetano con un peso equivalente de cianato de 139, se mezclan con 85 partes en peso de un compuesto epóxido obtenido de anilina y epiclorhidrina, con un peso equivalente de epoxi de 120 a 90° C, hasta formar una fusión homogénea. A continuación se vierte el líquido en un molde metálico provisto de medios de separación y se guarda durante la noche a 150° C en un armario de secado. Después de desmoldear se obtiene una placa de material sintético transparente en la que aprecian los siguiente valores.

Resistencia al choque kp cm/cm ²	8,9
Resistencia a la flexión kp/cm ²	1170
Estabilidad de forma al calor, según Martens° C	109

20. Ejemplo 8

100 partes en peso de un compuesto epóxido obtenido de 4,4'-dioxidifenildimetilmetano y epiclorhidrina, con un peso equivalente de epóxido de 3000, y 6 partes en peso de 1,3-dicianatobenceno se disuelve en una mezcla de metilglicolacetato y metiletiletona (Proporción de mezcla 1:1). La solución posee un contenido en sólidos del 35 % en peso. Una parte de la solución se aplica sobre chapas de hierro que se calientan durante 30 minutos a 80 C y durante 5 minutos a 120° C. Después se colocan las chapas con las superficies tratadas una

30.



sobre la otra y se calienta bajo presión durante 30 minutos a 180°C. Después de enfriar se obtiene una aglutinación muy fuerte de las chapas de hierro. La grieta de aglutinación produce simultáneamente un buen aislamiento eléctrico y evita la penetración de humedad entre las chapas.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el número F 52 573 IVd/39c de 1 de junio de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS EPOXIDICAS", caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de resinas epoxídicas, caracterizado porque compuestos epóxido, con más de un radical epóxido por molécula, se hacen reaccionar con cianatos aromáticos con 2 radicales cianato como mínimo por molécula.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean cianatos aromáticos de fórmula general





en la que n significa un número entero igual o mayor de 2 y R significa un resto aromático, en caso dado enlazado por miembros de puente.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 0 y 250°C.

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto poliepóxido y el cianato aromático se hacen reaccionar en una proporción cuantitativa de manera que correspondan 0,5 - 2 radicales epóxido por un radical cianato.

5.- Procedimiento para la obtención de resinas epoxidicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAY. 1968

FABRIK-FABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Rula