

CAS CNY-39

357.619



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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA MASA RESINOSA ENDURECIDA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Hasta ahora se han empleado como agentes endurecedores para las resinas epóxicas diversas sustancias químicas. Lo más corrientemente, estos agentes endurecedores químicos han sido anhídridos o aminas de ácido orgánico, aunque se usan con frecuencia otros agentes como el trifluoruro de boro o sus complejos. También se ha empleado la dicianidamida como agente de curado epóxido.

Sin embargo, ninguno de los agentes de endurecimiento empleados antes proporciona, al ser mezclado con las resinas epóxicas, combinaciones que sean completamente satis-



factorias. Entre las desventajas que pueden advertirse en tales combinaciones figuran una estabilidad o duración limitada en estantería y/o el hecho de que suelen requerirse curados relativamente prolongados y a temperaturas elevadas para lograr propiedades de curado satisfactorias.

5. En la solicitud norteamericana Nº de Serie 547.442 se describe el producto de la reacción de proporciones aproximadamente equimoleculares de anhídrido ftálico y dietilentriamina, y se remite a dicha solicitud para la descripción de tal producto, su preparación y su empleo como agente de curado de las resinas epóxicas.

10. El invento que aquí se expone tiene por objeto proporcionar nuevas composiciones endurecedoras de las resinas epóxicas, composiciones endurecibles de resina epóxida y productos curados obtenibles de ellas.

15. De acuerdo con este invento, se ha descubierto que el producto de reacción de proporciones aproximadamente equimoleculares de anhídrido ftálico y dietilentriamina es un acelerador latente para la diciandiamida en la producción de artículos endurecidos a base de sistemas de resina epóxida. La combinación de dicho producto de reacción con diciandiamida proporciona, cuando se emplea en las composiciones de resina epóxida, sistemas de resina epóxida que son estables por períodos prolongados cuando se almacenan a la temperatura ambiente o a temperaturas moderadamente elevadas,

20. 25.



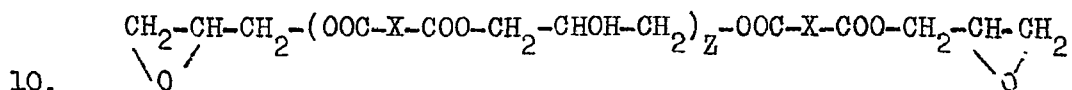
mientras que con el curado por períodos relativamente breves a temperaturas elevadas (por ejemplo, por unos 60 minutos a 150°C) proporcionan productos endurecidos de propiedades satisfactorias. Es particularmente notable que las propiedades obtenidas curando combinaciones de resina epóxida y la nueva composición endurecedora de este invento que han sido guardadas por períodos de 6 meses o más resultan del mismo orden que las propiedades obtenidas curando combinaciones recién preparadas de resina epóxida y la composición endurecedora de este invento.

Las nuevas composiciones curables de este invento se preparan con facilidad por técnicas de mezcla conocidas, familiares para los expertos del campo de las resinas epóxicas. Con el curado, la composición de este invento de productos curados que muestran muy buenas propiedades.

Los compuestos epóxidos empleados son los compuestos 1,2-epóxidos que tienen una equivalencia de 1,2-epóxido superior a 1. Como compuestos epóxidos pueden usarse ésteres tales como los obtenibles por la reacción de un ácido carboxílico dibásico o polibásico con epoclorohidrina o diclorohidrina, en presencia de un álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácido dicarboxílicos alifáticos (como el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido aceláico y el ácido sebáico) y especialmente de ácidos



- dicarboxílicos aromáticos (como el ácido ftálico, el ácido tereftálico, el ácido 2:6-naftalen-dicarboxílico, el ácido difenil-orto:orto'-dicarboxílico y el éter bis-(para-carboxi-fenílico) de etilenglicol), etc. Otros ésteres que pueden
5. usarse son, por ejemplo, el adipato de diglicidilo y el ftalato de diglicidilo, y también los ésteres diglicidílicos que corresponden a la fórmula media:

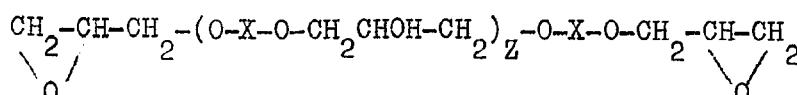


donde X representa un radical hidrocarburo aromático (como un grupo fenílico) y Z representa un número entero pequeño o un número fraccionario pequeño.

15. Asimismo pueden emplearse éteres poliglicidílicos como los obtenibles por la acción recíproca de un alcohol dihídrico o polihídrico o un difenol o polifenol con epiclo-rohidrina o sustancias afines (por ejemplo, glicerol-diclo-rohidrina) en condiciones alcalinas, o alternativamente
20. en presencia de un catalizador ácido, con tratamiento alcalino consecutivo. Estos compuestos pueden derivarse de gli-coles (como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trieti-lenglicol, el propilenglicol-1:2, el propilenglicol-1:3, el butilenglicol-1:4, el pentan-1:5-diol, el hexan-1:6-diol,
25. el hexan-2:4:6-triol y la glicerina) y especialmente de

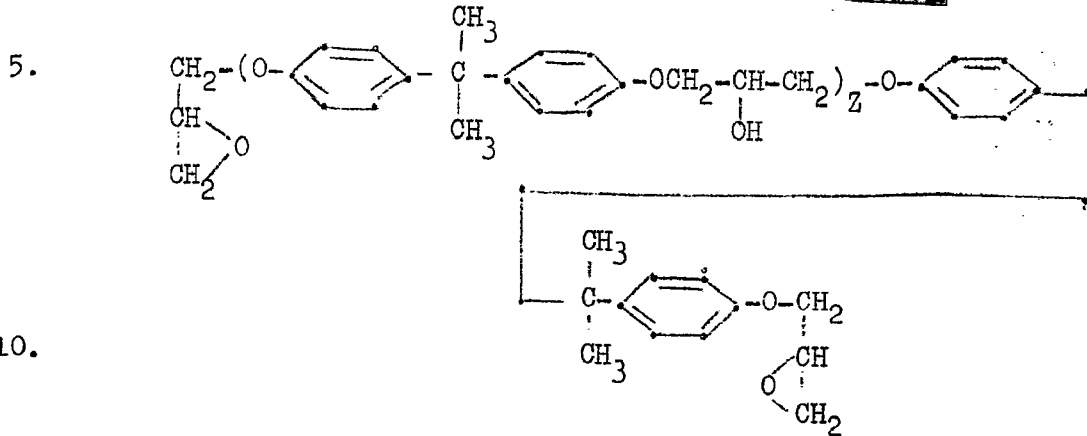


- difenoles o polifenoles (como el pirocatecol, la hidroqui-
 nona, el 1:4-dioxinaftaleno, el 1:5-dioxinaftaleno, los
 productos de condensación de fenil-formaldehido, los produc-
 tos de condensación de cresol-formaldehido, el bis-(4-hidro-
 5. xifenil)-metano, el bis-(4-hidroxifenil)-metil-fenil-metano,
 el bis-(4-hidroxifenil)-tolilmetano, el 4:4'-dioxidifenilo,
 la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona y, de preferencia, el 2:2-
 -bis-(4-hidroxifenil)-propano). También puede emplearse
 el éter diglicidílico de etilenglicol, y asimismo los éteres
 10. diglicidílicos que corresponden a la fórmula media:



15. donde X representa un radical aromático y Z representa un
 número entero pequeño o un número fraccionario.

- Resinas epóxidas especialmente aptas son las que
 resultan líquidas a la temperatura ambiente; por ejemplo, las
 que se obtienen del 4:4'-hidroxidifenil-dimetilmetano
 20. (Bisfenol A), las cuales presentan un contenido de epóxido
 de unos 3,8 a 5,88 equivalentes epoxídicos por kilogramo.
 Tales resinas epóxidas corresponden, por ejemplo, a la
 fórmula media:



donde Z representa un número pequeño o un número fraccionario pequeño, por ejemplo entre 0 y 2.

15. La relación de diciandiamida a producto de reacción de anhídrido ftálico y dietilentriamina puede variar en un intervalo relativamente amplio. Por lo general, la proporción de diciandiamida respecto al producto de reacción será de 3:1 aproximadamente a 1:1 aproximadamente, y la relación de 2:1 representa la proporción preferida.

20. La relación de diciandiamida a resina epóxida puede variar en un amplio intervalo. Así la proporción de diciandiamida a resina epóxida puede oscilar desde unas 4 partes de endurecedor por 100 partes de resina hasta unas 15 partes de endurecedor por 100 partes de resina.

25. Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento. Las partes que se indican son partes en peso.

EJEMPLO 1



Se cargan en un recipiente de reacción 9064 partes de dietilentriamina y se las calienta a 100°C. Luego se aparta la fuente de calor y se añade un total de 3256 partes de anhídrido ftálico en incrementos de 220 partes a intervalos de 20 minutos. Durante las adiciones, se mantiene entre 96°C y 106°C la reacción exotérmica. Cuando se ha añadido todo el anhídrido ftálico, se lleva la mezcla reaccional a la temperatura de 100°C y se la mantiene a este nivel por 2 horas. Al final de este período, se eliminan por destilación en vacío bajo presión parcial de 20mm de Hg la dietilentriamina que no ha reaccionado y una cantidad de agua equivalente a 1 mol aproximadamente de agua por mol de anhídrido ftálico. La temperatura en cabeza al final de la destilación es de unos 110°C, y la temperatura de la masa, de unos 160°C. El peso total del destilado recogido es de 6850 partes. Se interrumpe entonces el vacío, se descarga el producto sobre una bandeja y se le enfría.

El producto se recupera con un rendimiento de 5518 partes y tiene un punto de reblandecimiento de unos 104°C y un contenido de aminonitrógeno de 8,6% aproximadamente, por titulación con ácido perclórico en ácido acético glacial.

EJEMPLO 2.



PREPARACIÓN DE RESINA EPOXIDA

Se calientan a 60°C, con agitación, 520 partes de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 1300 partes de epiclorohidrina y 25 partes de agua y se añaden en varios incrementos 180 partes de hidróxido sódico en escamas. Después de la adición del último incremento, se mantiene la temperatura a 60°C por 30 minutos. A continuación se eliminan en vacío la epiclorohidrina que no ha reaccionado y el agua, se enfría la mezcla reaccional hasta 90°C y se le añaden unas 700 partes de agua. Se agita la mezcla a 90°C durante 30 minutos, se la deja reposar y se decanta la capa de salmuera. Se lava el material con agua, se le destila en vacío, se la enfría en vacío y se le descarga. Se obtiene una resina epóxida con una viscosidad Brookfield a 23°C de 13.000 centipoises y un índice epoxídico de 5,3 equivalentes de epóxido por Kg.

EJEMPLO 3.

Se prepara una composición, constituida por 10 partes del producto de reacción del Ejemplo 1 y 20 partes de diciandiamida, micropulverizando por separado cada componente hasta un tamaño de partículas de unas 100 micras y combinando en seco en una mezcladora Waring, a la temperatura ambiente, los componentes micropulverizados.



La combinación resultante se emplea como composición de curado en los sistemas de resina epóxida que se describen en el Ejemplo 4.

5. EJEMPLO 4

Se combinan 15 partes de la composición del Ejemplo 3 con 100 partes de la resina epóxida del Ejemplo 2, en un molino de tres rodillos y a 25°C. La combinación resultante se emplea para formar una unión adhesiva de prueba de aluminio a aluminio, según la norma MIL-A-5090D, "Adhesive Heat Resistant, Airframe Structural, Metal-to-Metal", curando la combinación por calentamiento durante 60 minutos a 150°C.

15. Se obtienen resistencias al cizallamiento por tracción de 3460 libras por pulgada cuadrada, a 25°C; de 3350 libras por pulgada cuadrada a 82°C; de 2170 a 121°C; y de 700 libras por pulgada cuadrada a 149°C.

20. Se repite el procedimiento anterior con una combinación de 100 partes de la resina epóxida del Ejemplo 2 y 15 partes de la composición del Ejemplo 3, que se ha guardado por 3 meses a 25°C. Curando la composición a 150°C durante 60 minutos, se comprueban las mismas propiedades satisfactorias.



EJEMPLO 5

Se prepara en un molino de tres rodillos, a 25°C, una combinación de 5 partes del producto de reacción del

5. Ejemplo 1, 10 partes de diciandiamida y 100 partes de la resina epóxida del Ejemplo 2. La combinación resultante se emplea para el ensayo como en el Ejemplo 4. Se obtienen las mismas propiedades satisfactorias.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 663.951 del 29 de Agosto de 1967.

5. 1. Un procedimiento para la preparación de una masa resinosa endurecida, caracterizado por ponerse en contacto un compuesto 1,2-epoxídico que tiene una equivalencia de 1,2-epóxido superior a 1 con diciandiamida, como agente de curado, y el producto de condensación obtenido por
10. reacción de proporciones aproximadamente equimoleculares de anhídrido ftálico y dietilentriamina, como acelerador.
2. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que la relación de a) a b) es de 100:4 aproximadamente a 100:15 aproximadamente, y la relación de b) a c) es
15. de 3:1 aproximadamente a 1:1 aproximadamente.
3. Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la composición para curar compuestos 1,2-epoxídicos que tienen una equivalencia de 1,2-epoxídico superior a 1, consta en esencia de diciandiamida y el producto de
20. condensación obtenido haciendo reaccionar proporciones apro-



ximadamente equimoleculares de anhídrido ftálico y dietilentríamina.

4. Un procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado por comprender la composición
5. endurecible: a) un compuesto 1,2-epoxídico que tiene una equivalencia de 1,2-epóxido superior a 1; b) como agente de curado, dicianidamida; y c) como acelerador, el producto de condensación obtenido haciendo reaccionar proporciones aproximadamente equimoleculares de anhídrido ftálico y dietilentríamina.
10. 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que la relación de a) a b) es de 100:4 aproximadamente a 100:15 aproximadamente y la relación de b) a c) es de 3:1 aproximadamente a 1:1 aproximadamente.
15. 6. Un procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el compuesto 1,2-epoxídico es un éter poliglicidílico de un fenol polihídrico.
20. 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que el fenol polihídrico es el bis-(para-hidroxifenol)-dimetilmetano.
8. Un procedimiento para la preparación de una masa resinosa endurecida.



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Agosto de 1968

p.a.

El suscrito: JOSE RODRIGUEZ