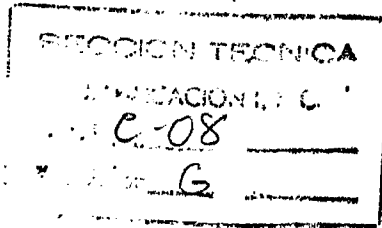


369039

PATENTE DE INVENCION



Memoria Descriptiva 2 JUL.

sobre:

PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES RESINOSAS
A BASE DE RESINA POLIEPOXIDO

=====

Solicitante: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES, entidad fran-
cesa, residente en: 9, avenue Percier, Paris
8ème (Seine), Francia.

=====

Este invento se refiere a un procedi-
miento de obtención de composiciones resinosas
endurecibles, a base de resina poliepóxido y de
anhidridos de ácidos carboxílicos poco solubles.

5. Se conocen ya composiciones resinosas



que contienen poliepóxidos y mono o di-anhidridos de ácidos policarboxílicos. Así, la Patente francesa nº 1.260.405 describe productos de reacción de un poliepóxido sobre el di-anhidrido del ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico.

5.

La Patente norteamericana nº 3.275.599, describe el endurecimiento de una resina poliepóxido por un mono-anhidrido de bajo punto de fusión del ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico.

10.

En los procedimientos de acuerdo con la técnica anterior, la resina y el anhidrido se ponían en contacto bien en estado sólido o bien en presencia de un disolvente cetónico tal como metilacetona o metilisobutilcetona. Además, los productos actualmente conocidos y resultantes de la misma reacción se llevan a su estado final de una sola vez, y los medios puestos en juego no permiten controlar la reacción durante su evolución, para actuar sobre el grado final de dureza, de insolubilidad e incluso de reactividad.

15.

20.

Este invento, en cambio, proporciona un medio de proceder a una reacción controlada entre el dianhidrido y la resina epóxido a fin de poder limitar a voluntad el grado de avance de dicha reacción, para obtener de este modo composiciones homogéneas todavía dotadas de una cierta reactividad, y que sean totalmente solubles en los disolventes usuales de las resinas epóxido, y ello incluso en el caso en que el reactivo anhidrido sea muy difícilmente soluble en la resina epóxido de partida.

25.

30.



- Estas composiciones sólidas o líquidas, homogéneas, son todavía reactivas por el hecho de la presencia de funciones anhídridos o ácidos y epóxidos o alcoholes libres, según las proporciones que entran en juego al principio. Estas composiciones son suficientemente estables para conservarse durante un tiempo razonable antes de su aplicación. Es posible utilizarlas inmediatamente, bien en su propio estado, o en solución en un disolvente adecuado para los usos conocidos de las resinas poliepóxido (resinas de colada, fabricación de estratificados), o bien hacerlas reaccionar, por cualquier medio apropiado, con otros compuestos o composiciones reactivas, tales como resinas fenólicas, poliésteres o alquidos, urea-formol, melamina-formol, resinas siliconas, etc.
- 5.
- 10.
- 15.

Este invento es aplicable también a las reacciones de las resinas epóxido con reactivos polifuncionales poco solubles, como ciertos monoanhídridos de ácidos policarboxílicos.

20.

Los objetos de este invento se consiguen poniendo en contacto la resina epóxido y el reactivo anhídrido, en proporciones adecuadas, en presencia de un disolvente fuertemente polar, con calentamiento hasta disolución total; deteniendo la reacción en el momento deseado por la interrupción del calentamiento y, si es preciso, procedimiento inmediatamente a la evaporación del disolvente.

25.

De acuerdo con otras características del invento:

30.



El reactivo anhídrido se elige ventajosamente entre los siguientes: mono- y dianhídridos de los ácidos ciclopentanotetracarboxílicos (CIMA y CPDA), dianhídrido del ácido benzofenona-tetracarboxílico.

5.

La resina epóxido utilizada es de cualquier tipo conocido de la misma.

El disolvente se elegirá entre los fuertemente polares, como dimetilsulfóxido, dimetilformamida, acetonitrilo, acrilonitrilo, etc. prefiriéndose el penúltimo.

10.

La proporción de anhídrido reactivo puede llegar a un máximo de 0,5 moles por grupo epóxido; se elige, con preferencia, entre 0,1 y 0,3 moles.

15.

La proporción del disolvente está comprendida entre 10 y 150 partes del mismo por 100 partes de resina epóxido.

Los mono-anhídridos de los ácidos policarboxílicos, se obtiene por hidrólisis parcial de los dianhídridos correspondientes, a su vez obtenidos por el procedimiento descrito por K. ALDERS, H.H. MOLLS y R. REEBER en *Annal.Chemie*, 1958, Tomo 611, pág. 7 a 32.

20.

Procediendo de acuerdo con el invento, es así posible utilizar una proporción importante del reactivo anhídrido.

25.

Pueden por ejemplo combinarse hasta 45 partes de dianhídrido (CPDA) con 100 partes de resina epóxido, de equivalente epóxido 190. En este

30.



caso se obtiene, deteniendo la reacción en el momento favorable, una combinación soluble en los disolventes usuales, especialmente cetónicos, y ulteriormente endurecible en una masa resinosa homogénea, tenaz y transparente, que no podría obtenerse trabajando sin disolvente, por sencilla dispersión del dianhidrido en la resina epóxido, ni en un disolvente cetónico.

Esta masa resinosa endurecida está dotada de una temperatura de distorsión elevada, en realidad superior a 250°C, después de cocción a 200°C durante 24 horas. (La temperatura de distorsión se mide de acuerdo con la norma AFNOR T 51 - 005 con una carga de 18,5 kg/cm².)

Para la aplicación práctica del invento, se procede como sigue:

- se ponen en reacción, en una cuba dotada de dispositivo de caldeo, de agitador y de un condensador, la resina epóxido, el reactivo anhídrido y el disolvente polar;

- se calienta a una temperatura adecuada, agitando, hasta que todo el reactivo anhídrido haya entrado en reacción, lo cual se hace visible por la ausencia de suspensión en el medio de reacción;

- se evapora inmediatamente en vacío el disolvente polar y, después de la eliminación completa, se le sustituye por un disolvente cetónico o éster, o cualquier otro disolvente según las condiciones de empleo de la solución resinosa preparada según el invento;



- se comprueba entonces que el reactivo anhídrido ha entrado totalmente en combinación, dando una solución limpia;

5. - esta solución puede utilizarse para la preparación de barnices protectores o para la imprimación de soportes fibrosos, tales como tejidos o fieltros de fibra de vidrio, para la confección de materias estratificadas, según técnicas ya conocidas.

10. Otras características y ventajas del invento se desprenderán más claramente de la descripción de los ejemplos aclaratorios siguientes, de ningún modo limitativos.

15. EJEMPLO 1 - En un reactor provisto de dispositivo de caldeo, agitador y condensador, se calientan los reactivos siguientes:

resina epóxido líquida, de índice de epóxido 190	1.000 g
dianhidrido del ácido ciclopentano-tetracarboxílico.....	350 g
acetonitrilo	400 g

20. Por ebullición, la temperatura se fija a 90°C. Después de 4 h 30, el dianhidrido se ha solubilizado y se ha combinado en forma soluble con la resina. Se evapora el acetonitrilo en vacío a baja temperatura. Después de la eliminación completa del disolvente, se diluye la masa resinosa con acetona. Se obtiene una solución clara y homogénea que no deja depositar dianhidrido, ni aún después de reposo prolongado.

25. Después de la evaporación de la acetona, endurecimiento a 140°C durante 6 horas, al ca-

30.



bo de 24 horas a 200°C, la temperatura de distorsión de la resina es superior a 250°C. Esta resina se presenta en forma de un material tenaz, amarillo-paja y transparente.

5. EJEMPLO 2 - Se hacen reaccionar:

resina epóxido líquida del	
Ejemplo 1	1.000 g
dianhidrido del ácido ciclo-	
pentanotetracarboxílico	400 g
dimetilformamida	500 g

10. Se calienta a 90°C durante 4 horas. El dianhidrido está entonces completamente solubilizado. Se evapora la dimetilformamida en vacío y la resina clara formada se diluye con metiletilcetona.

15. Después de la evaporación y cocción durante 24 horas a 200°C, la resina obtenida es clara y tenaz y transparente, con una temperatura de distorsión superior a 250°C.

EJEMPLO 3 - Se hacen reaccionar:

resina epóxido del Ejemplo 1	1.000 g
dianhidrido del ácido ciclo-	
pentanotetracarboxílico	350 g
acrilonitrilo	500 g

20. Se calienta a reflujo durante 5 horas a 850°C. El dianhidrido se ha combinado entonces por completo. Se evapora el acrilonitrilo y se diluye con acetona.

25. EJEMPLO 4 - Se hacen reaccionar:

resina epóxido del Ejemplo 1	1.000 g
dianhidrido del ácido ciclo-	
tanotetracarboxílico	450 g
acetoneitrilo	500 g

30. Se calienta a reflujo, durante 5 horas,



a 90°C. El dianhidrido entra totalmente en reacción. Se evapora el acetonitrilo en vacío. La resina clara formada, se pone en solución en metiletilcetona.

5. Después de evaporar el disolvente y someter 24 horas a cocción a 200°C, la resina obtenida es tenaz, transparente, con una temperatura de distorsión superior a 250°C.

EJEMPLO 5 - Preparación de un estratificado con la resina obtenida en el Ejemplo 1.

10. Se diluye, con acetona, la resina preparada, hasta una concentración de 50% de materias secas en la solución. Por remojo en la solución de resina se embadurna un tejido de vidrio de un peso de 420 g/m². En el tejido embadurnado queda entre 30 y 35% de resina. Se le seca durante 20 minutos a 120°C para eliminar el disolvente. Se prensan a continuación 6 hojas de este tejido embadurnado en una prensa hidráulica de caldeo, 1 h 30 a 160°C y a 75 kg/cm².

15. Se obtienen un estratificado de 2 mm de espesor. Después de recocer 24 horas a 200°C sus propiedades mecánicas varían poco entre 20 y 160°C, en especial su resistencia a la flexión es, a 20°C, 32 kg/mm² y a 160°C, 27 kg/mm².

20. El ejemplo 5 confirma desde luego el interés del empleo del dianhidrido de ácidos tetracarboxílicos en lugar de anhídrido de ácidos dicarboxílicos; ensayos comparativos de preparación de estratificados realizados en las

30.



mismas condiciones con monoanhidridos de ácidos dicarboxílicos, han proporcionado productos de una resistencia a la flexión casi nula a 160°C, siendo de 110°C la temperatura de distorsión.

5. (Esta temperatura excede de 250°C con el dianhidrido).

EJEMPLO 6 - Este ejemplo aclara lo que se produce cuando se aplica un procedimiento distinto del de este invento, o sea, sin empleo de un disolvente fuertemente polar.

10.

En un aparato dotado de dispositivo de caldeo, agitador y termómetro, se calientan

15.

resina epóxido del Ejemplo 1	1000 g
dianhidrido del ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico pulverizado	290 g

durante 15 minutos a 165°C. Transcurrido este tiempo, ha espesado ya considerablemente y queda dianhidrido dispersado que no ha entrado en combinación. Se vierte en un molde y se calienta durante 24 horas a 200°C. La resina se ha endurecido, pero permanece opaca a causa de una gran proporción de dianhidrido que no ha reaccionado. Se observará, en las partes bajas del objeto moldeado, una decantación del dianhidrido no combinado.

20.

25.

Si, en lugar de hacer endurecer la resina después de 15 minutos a 165°C se hubiera intentado ponerla en solución en acetona, se habría comprobado que la resina epóxido combinada a una parte del dianhidrido, se disuelve, pero queda una

30.



cantidad importante de dianhidrido no combinado que se decanta en seguida de la solución. La temperatura de distorsión de la resina obtenida por este procedimiento, después de la cocción a 200°C durante 24 horas, es de 110°C solamente.

5.

EJEMPLO 7 -- En un reactor provisto de dispositivo de caldeo, agitador y condensador, se calientan los reactivos siguientes:

10.	resina epóxido líquida, de índice de epóxido 190	1000 g
	dianhidrido del ácido ciclopentanotetracarboxílico	350 g
	metiletilcetona	500 g

Se calienta a ebullición durante 16 horas, después de lo cual queda alrededor de la mitad del dianhidrido inalterado y sin disolver. Después de la evaporación del disolvente y cocción durante 24 horas a 200°C, la resina obtenida se ha endurecido.

15.

EJEMPLO 8 -- Se calientan a reflujo:

20.	resina epóxido del Ejemplo 1 ...	1000 g
	dianhidrido del ácido benzofenonotetracarboxílico	535 g
	acetonitrilo	1200 g

20.

durante 7 horas a 84°C. El dianhidrido, en este caso, se ha solubilizado completamente. Se elimina inmediatamente el acetonitrilo por destilación en vacío a baja temperatura. Luego, puede diluirse la masa resinosa con metiletilcetona. No se observa depósito de dianhidrido benzofenonotetracarboxílico; este último se ha combinado completamente con la resina epoxido en una forma soluble en los solventes cetónicos.

25.

30.

Después de la evaporación del disolvente

2 JUL 1968

cetónico y de la cocción durante 24 horas a 180°C, se obtiene una masa resinosa, amarillo-paja, tenaz, homogénea, transparente e infusible. Su temperatura de distorsión es superior a 240°C.

- 5. Es desde luego evidente que este invento solo se ha descrito a título puramente explicativo y de ningún modo limitativo, y que cualquier modificación útil podrá introducirse sin rebasar su alcance. En especial, no ha de limitarse a las resinas de los ejemplos antes expuestos, debiendo quedar perfectamente en claro que el procedimiento del invento podrá aplicarse también a todas las resinas poliepoxidadas, distintas de las preparadas únicamente a partir de bisfenol A y de epiclorhidrina.
- 10.

-N O T A-

- 15. 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 Francia nº PV.157.599 de 2 de julio de 1968 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
- 20. 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 DE FABRICACION DE COMPOSICIONES RESINOSAS A BASE DE RESINA POLIEPOXIDO, caracterizándose por lo siguiente:
- 25.
- 30.



5. 1ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones resinosas a base de resina poliepo- xido, caracterizado porque comprende poner en contacto la resina epoxido y un reactivo anhídri- do, en presencia de un disolvente de naturaleza fuertemente polar; calentar la mezcla de reacción hasta la disolución total; interrumpir la reacción en el momento deseado, por interrupción del caldeo; evaporar dicho disolvente; y tratar de nuevo la ma-
10. sa de reacción por un disolvente corriente, cetó- nico o éster.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindica- ción 1ª, caracterizado porque el reactivo anhi- drido está constituido por los mono o dianhídridos de los ácidos ciclopentanotetracarboxílicos y el dianhídrido del ácido benzofenonatetracarboxílico.
20. 3ª.- Procedimiento según las reivindica- ciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la resina epo- xido es de cualquier tipo conocido de resina de es- ta clase.
25. 4ª.- Procedimiento según las reivindica- ciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el disolven- te de naturaleza fuertemente polar se elige entre dimetilsulfóxido, dimetilformamida, acrilonitrilo y, con preferencia, acetonitrilo.
30. 5ª.- Procedimiento según las reivindica- ciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la proporción de reactivo anhídrido puede alcanzar un máximo de 0,5 moles por grupo epoxido de la resina y, con preferencia, está comprendida entre 0,1 y 0,3 mo-



les.

5. 6a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la proporción de disolvente fuertemente polar está comprendida entre 10 y 150 partes en peso del mismo para 100 partes en peso de resina epóxido.

10. 7a.- Procedimiento de fabricación de composiciones resinosas a base de resina poliepoxido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Madrid, 1969
SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES
GONZALEZ ACEBO Y MOLINA
Sociedad Anónima de Ingenieros de Minas