

401248



Int. Cl.: <u>C08G</u>	SECCION TECNICA CLASIFICACION I. P. C. CLASE _____ SUBCLASE _____
-----------------------	--

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

de una Patente de Invención a nombre de:
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en l Berlin
65, Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergka-
men, Waldstrasse 14, (Alemania); por:
"PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER RESINAS EPO
XIDICAS".

.....ooo000ooo.....

El invento concierne a un nuevo procedimiento pa-
ra el endurecimiento de resinas epoxídicas con compuestos
que contienen grupos NH.

5 La cianamida monómera en forma de soluciones acuosas
y de derivados de cianamida son empleados desde hace tiempo en
diferentes sectores de la química. La forma dímera de la ciana
mida, la diciandiamida, se utiliza también para el endureci-
miento de resinas epoxídicas, especialmente en el tratamiento
de productos previamente impregnados, masas de moldeo por com-
10 presión y barnices en forma de polvo. Para el endurecimiento
total, sin embargo, en el caso de la diciandiamida son necesari-



rias temperaturas relativamente elevadas incluso si se efectúa la utilización conjunta de agentes aceleradores, y se ha intentado, siempre sólo con poco éxito, disminuir la temperatura de endurecimiento total.

5 Con utilización de dicianidamida sólida, además, no es posible transformar a la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas resinas epoxídicas líquidas exentas de disolventes en una fase B sólida, todavía fusible.

10 Con utilización de aminas aromáticas en calidad de agente endurecedor en unión con resinas epoxídicas líquidas se puede lograr con facilidad, en efecto, una fase B, pero las resinas epoxídicas endurecidas con amina muestran en el estado totalmente endurecido un comportamiento muy malo en el caso de envejecimiento por calor, a saber una intensa fragilización.

15 Además, las aminas aromáticas son fuertemente tóxicas y es insatisfactoria en la fase B la estabilidad en almacenamiento de los productos intermedios preparados de este modo.

20 Se ha encontrado ahora un procedimiento para el endurecimiento de resinas epoxídicas con compuestos que contienen grupos NH, el cual está caracterizado porque se utiliza, como agente endurecedor, cianamida monómera anhidra, eventualmente con utilización conjunta de agentes aceleradores.

25 Como resinas epoxídicas se han de entender las que tienen más de un grupo epóxido por molécula, especialmente diglicidiléteres y poliglicidiléteres líquidos a la temperatura ambiente, que se derivan por un lado de fenoles polivalentes, especialmente bisfenoles, así como novolacas y alcoholes polivalentes, especialmente dialcoholes, por ejemplo polipropilén-glicol, y por otro lado de epíclorhidrina y eventualmente



metilepiclorhidrina. Además de ello son apropiados también ésteres glicidílicos de ácidos dicarboxílicos y policarboxílicos, especialmente de la serie aromática, por ejemplo ácido ftálico, y de la serie alifática. Las resinas epoxídicas, que se obtienen
5 por oxidación de compuestos olefínicos, se pueden utilizar asimismo, pero no son preferidas. Se pueden utilizar también mezclas de las resinas epoxídicas indicadas entre sí o con los llamados diluyentes reactivos, a saber especialmente monoglicidiléteres de alcoholes o fenoles o monoglicidilésteres de ácidos carboxílicos,
10 especialmente de la serie aromática y alifática.

La cantidad de cianamida a utilizar puede ser hecha variar de modo considerable. Con aproximadamente 0,4 moles de cianamida por equivalente de epóxido se logra una buena acomodación entre las propiedades. Con mayores cantidades aumentan la reactividad y la estabilidad dimensional en caliente de la sustancia
15 moldeada totalmente endurecida, y con menores cantidades disminuye la reactividad, y aumenta la estabilidad dimensional en caliente.

De acuerdo con la forma de realización del invento más sencilla se disuelve cianamida monómera anhidra en resina epoxídica calentada a aproximadamente 50°C, después de lo cual la solución permanece inalterable durante días hasta semanas a la temperatura ambiente dependiendo de las impurezas contenidas en la resina epoxídica y del grado de estabilización de la cianamida. Sin embargo, mayores cantidades, después de haber transcurrido
20 este "tiempo de iniciación", pueden reaccionar a fondo espontáneamente con intenso desprendimiento de calor, mientras que con gruesos de capa dentro del orden de magnitud de 1 cm se forma una fase B.

Este sencillísimo sistema casi latente de acuerdo
30 con el invento se puede utilizaren la práctica con el fin de



5 producir por ejemplo materiales sintéticos reforzados con fibras de vidrio, por ejemplo cuerpos moldeados, placas, tubos, uniones por encolado o recubrimientos, directamente a partir de una fase líquida por calentamiento a temperaturas por encima de aproximadamente 100°C hasta de aproximadamente 200°C. También es apropiado este sistema para fines de obtención de resinas de colada, con la condición de que ninguna acumulación de calor inconmensurablemente elevada conduzca a grietas o incluso a una carbonización. En general, esto se puede controlar del modo más sencillo por adición de materiales de carga y evacuación del calor.

15 Se ha encontrado además que se puede gobernar la reacción entre resinas epoxídicas y cianamida monómera anhidra por adición de pequeñas cantidades de sustancias aceleradoras, de tal modo que se puedan disminuir considerablemente, con acortamiento del tiempo de almacenamiento en recipiente abierto, las temperaturas o los tiempos de endurecimiento total, para los fines citados. En calidad de agentes aceleradores son apropiadas aminas, especialmente aminas terciarias, o compuestos con efecto similar, tal como son usuales en el sector de las resinas epoxídicas en unión con otros agentes endurecedores.

25 Del gran número de aminas que se pueden utilizar se citarán a continuación algunas especialmente favorables y bien asequibles: trietilamina, dietilmetilamina, tributilamina, N,N'-tetrametiletildiamina, dimetiletanolamina y dietiletanolamina, bencildimetilamina, (dimetilaminometil)-fenol, tri-(dimetilaminometil)-fenol, imidazol, 2-etil-4-metilimidazol y similares, así como compuestos del tipo de sales de tales aminas.



Se pueden formar también aminas terciarias "in situ" a partir de aminas primarias o secundarias por reacción con compuestos epoxídicos y estas aminas pueden ser eficaces.

De acuerdo con una forma de realización especial del invento se transforman mezclas de resinas epoxídicas y cianamida monómera anhidra en una 1ª etapa a temperaturas entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 160°C en fase B sólida, pero todavía fusible, y en una 2ª etapa se endurece totalmente a temperaturas entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 200°C. Con el fin de lograr de modo apropiado la fase B en un espacio de tiempo razonable, se prefiere la utilización conjunta de agentes aceleradores, por ejemplo aminas terciarias. El consumo de tiempo para la 1ª etapa puede ascender a las temperaturas más bajas hasta algunos días y a temperaturas más elevadas a algunos minutos.

También son objeto del invento masas de resinas epoxídicas sólidas endurecibles por calor, preparadas a partir de:

- a) diglicidiléteres y/o poliglicidiléteres de difenoles y/o polifenoles líquidos o de mezclas líquidas de estos glicidiléteres con hasta 20% en peso, referido al compuesto de resina epoxídica total, de compuestos monoglicidílicos o diglicidílicos, a saber glicidiléteres, de fenoles monovalentes o polivalentes o alcoholes monovalentes o polivalentes o glicidiléteres de ácidos carboxílicos monovalentes o polivalentes, y de
- b) cianamida monómera anhidra en cantidades de 0,3 a 0,6 moles por equivalente de epóxido y eventualmente de



c) agentes aceleradores, especialmente aminas terciarias, y/o
d) materiales de carga y/o agentes de refuerzo, especialmente
fibras o tejidos, eventualmente con pigmentos y sustancias
auxiliares, por transformación en la fase B en el margen de
5 temperaturas de aproximadamente 20°C hasta aproximadamente
160°C con subsiguiente enfriamiento. Para estas masas de
resina epoxídica son especialmente apropiados como componen-
te principal glicidiléteres a base de bisfenoles con un pe-
so quivalente de epóxido de 190 a aproximadamente 400.

10 La fase B puede ser producida, entre otros modos, a
la temperatura ambiente en el espacio, por ejemplo, de 24 horas,
con la condición de que se evite la formación de productos ya
reticulados por excesiva acumulación de calor. Con un conteni-
do más elevado, por ejemplo, de materiales de carga, fibras de
15 vidrio o materiales similares, tal como se presenta el caso en
la formulación de masas de moldeo por compresión o de produc-
tos previamente impregnados, en general el calor de reacción
es suficientemente absorbido por el material inorgánico. En el
caso de formulaciones no cargadas o débilmente cargadas, por ejem-
20 plo en el caso de la producción de barnices en polvo, una acumu-
lación de calor inadmisiblemente elevada se evita del modo más
sencillo dejando la formulación en cubetas planas para el endu-
recimiento o la solidificación, es decir dejando efectuarse el
endurecimiento total en un grueso de capa no demasiado elevado.

25 Los materiales en la fase B obtenidos de acuerdo con
la forma de realización últimamente citada del procedimiento del
invento son masas de resinas epoxídicas endurecibles por calor,
que pueden ser transformadas, sin otros aditivos o con materiales



de carga, pigmentos, fibras de refuerzo y/o sustancias auxiliares, incorporadas conjuntamente de antemano, por ejemplo en pegamentos, recubrimientos, masas de moldeo por compresión, etc.

Es especialmente posible de acuerdo con el invento preparar formulaciones de barniz en polvo en amasadoras de rodillos normales a la temperatura ambiente -en lugar de prepararlas en caliente mediante extrusores especiales.

Esta forma de realización es apropiada además para preparar los llamados productos previamente impregnados, impregnando con las cargas de resina agente endurecedor, primeramente líquidas, esterillas o tejidos fibrosos, por ejemplo esterillas o tejidos de fibra de vidrio, y a continuación transformando a éstas en la fase B a la temperatura ambiente o a temperatura elevada.

EJEMPLO 1

a) 100 g del diglicidiléter del difenilolpropano (difenilolpropano = 2,2-bis-(4-hidroxifenil-propano) (peso equivalente de epóxido 190) fueron calentados a 50°C, después de lo cual se incorporaron por agitación y se disolvieron 11,4 g de cianamida monómera anhidra. La solución enfriada a la temperatura ambiente era estable durante una semana. Con la mezcla se produjeron uniones por encolado de piezas de acero superpuestas de acuerdo con la norma DIN 53.281. Estas uniones por encolado fueron endurecidas durante 60 minutos a 160°C y a continuación se determinó la resistencia al cizallamiento por tracción correspondientemente a la norma DIN 53.283. Esta ascendió a 2,7 kp/mm².



b) Se repitió el precedente ejemplo, sólo que en la mezcla
enfriada se incorporaron con agitación adicionalmente 0,5
g de bencildimetilamina. Con la misma disposición de ensa-
yo y con el mismo tiempo de endurecimiento se pudo dismi-
5 nuir de este modo la temperatura de endurecimiento a 120°C.

EJEMPLO 2

En 100 g de la resina epoxídica tal como en el Ejem-
plo 1 se disolvieron a 50°C 11,4 g de cianamida monómera anhi-
dra. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente se in-
10 corporaron con agitación 0,1 g de bencildimetilamina y se alma-
cenó la mezcla líquida en cubetas planas en un espesor de ca-
pa de aproximadamente 1 cm durante dos días a la temperatura
ambiente. La carga, después de esto, se había solidificado para
formar una masa transparente dura y frágil (fase B). Esta fue
15 desmenuzada y molida. Con utilización de este polvo de fase B
se produjeron uniones por encolado de piezas de acero super-
puestas, que después de 30 minutos de endurecimiento a 125°C
tenían una resistencia al cizallamiento por tracción de 2,5
kp/mm².

20 También se puede producir la fase B con la misma re-
ceta calentando la mezcla líquida en un espesor de capa hasta
de aproximadamente 1 mm durante aproximadamente 4 minutos a
120°C y enfriándola a continuación. De este modo se puede pro-
ducir también una capa de pegamento sólido en fase B sobre la
25 superficie a unir por encolado, y se puede llevar a cabo la
unión por encolado después de largo almacenamiento intermedio.



Además, el polvo obtenido como anteriormente, que se encuentra en la fase B, puede ser disuelto también en disolventes, por ejemplo en una mezcla de 1 parte de tolueno y 1 parte de etilglicol, y puede ser aplicado en forma de solución sobre las superficies a unir por encolado. Después de evaporación del disolvente se obtiene también una capa de pegamento sólido que es estable durante largo tiempo.

EJEMPLO 3

1000 g de la resina epoxídica como en el Ejemplo 1 fueron calentados a aproximadamente 50°C, después de lo cual se incorporaron con agitación y disolvieron 114 g de cianamida monómera anhidra. Después del enfriamiento hasta casi la temperatura ambiente se agregaron 1 g de bencildimetilamina y a continuación 2228 g de creta finamente dividida (Milli-carb). La mezcla fue homogeneizada en una amasadora de 3 rodillos y en un espesor de capa de aproximadamente 5-6 cm se dejó en reposo durante dos días a la temperatura ambiente. Después de esto, la masa era dura y frágil, y podía ser desmenuzada con facilidad. A partir de la masa dura se comprimieron en 5 minutos a 170°C placas de 4 mm de espesor, que tenían un índice Martens de 108°C y una resistencia a la flexión de 998 kg/cm².

Después de 100 horas a 140°C (envejecimiento por calor) el índice Martens era de 130°C y la resistencia a la flexión era de 882 kg/cm². Se obtiene prácticamente el mismo resultado si la temperatura de compresión es de 120°C y el tiempo de compresión es de 60 minutos.



EJEMPLO 4

Se procedió como en el Ejemplo 3, sólo que en lugar de 114 g se emplearon únicamente 70 g de cianamida monómera anhidra, así como se aumentó a 2 g la cantidad de bencildimetilamina. La masa dura y fragil obtenida proporcionó, después de compresión durante 5 minutos a 170°C, un cuerpo moldeado con un índice Martens de 128°C y una resistencia a la flexión de 950 kg/cm².

EJEMPLO 5

Una mezcla de 100 g del diglicidiléter de polipropilén-glicol (peso equivalente de epóxido 200) y 100 g de la resina epoxídica del Ejemplo 1 se mezcla a aproximadamente 40°C con 22 g de cianamida monómera anhidra y a continuación con 0,4 g de bencildimetilamina. La mezcla transparente es colada en moldes de acero, provistos con un agente de desmoldeo o separación, que sirven para la producción de placas de 4 mm de grueso. Los moldes son introducidos en una estufa calefactora y el sistema de resina es endurecido durante 2 horas a 120°C.

Después del desmoldeo se obtiene un duróplasto transparente e incoloro, que tiene una resistencia a la flexión de 1500 kp/cm², una tenacidad al impacto de 25 cm/kp/cm² y un índice Martens de 45°C.

EJEMPLO 6

En una mezcla de 150 g de la resina epoxídica del Ejemplo 1 y 150 g de un glicidiléter de novolaca (peso equi-



valente de epóxido 180) se disolvieron, a aproximadamente 50°C, 34,8 g de cianamida monómera anhidra. Luego se incorporaron 0,3 g de bencildimetilamina así como 335 g de creta finamente dividida. La mezcla fue desgasificada durante corto tiempo y fue colada en moldes de acero provistos con un agente de desmoldeo, para formar placas de 4 mm. Los moldes fueron introducidos en una estufa calefactora y fueron endurecidos durante 2 horas a 120°C.

Después del desmoldeo se obtiene un duroplasto cargado, que tiene una resistencia a la flexión de 850 kg/cm², una tenacidad al impacto de 3,0 cm.kp/cm² así como un índice Martens de 136°C.

EJEMPLO 7

400 g de un diglicidiléter a base de difenilolpropa no, con un peso equivalente de epóxido de 260, fueron calentados a aproximadamente 50°C, después de lo cual se introdujeron con agitación 32 g de cianamida monómera anhidra. A la mezcla transparente en fase de enfriamiento se añadieron 0,8 g de bencildimetilamina y 4 g de un agente de igualación a base de resina acrílica así como 185 g de pigmento de dióxido de titanio y el conjunto fue homogeneizado en una amasadora de rodillos. La masa líquida fue dejada en reposo durante 2 días en cubetas planas en un espesor de capa de 2 a 3 cm. Después de esto solidificó para formar la fase B dura y frágil.

La masa dura fue molida y hecha pasar a través de un tamiz con anchura de mallas 90 μ . El polvo obtenido fue pulverizado electrostáticamente sobre chapas y el recubrimiento de polvo fue endurecido durante 7 minutos a 180°C. Se obtuvo un



revestimiento de color blanco, brillante, con buena igualdad, que tenía una penetración según Erichsen de 6.

El recubrimiento de polvo puede ser endurecido alternativamente también, por ejemplo, durante 25 minutos a 150°C.

5 Con el fin de obtener un revestimiento todavía más flexible, una parte, por ejemplo 10-20% del diglicidiléter arriba utilizado, se puede reemplazar por el diglicidiléter de polipropilénglicol utilizado conjuntamente en el ejemplo 4.

EJEMPLO 8

10 150 partes en peso del diglicidiléter de difenilolpropano (peso equivalente de epóxido 190) fueron mezcladas homogéneamente durante 5 minutos a 50-60°C con 80 partes en peso de cianamida monómera anhidra y la solución fue incorporada con
15 agitación en 850 partes en peso del mismo glicidiléter a aproximadamente 20°C, después de lo cual se incorporaron en la mezcla además 0,8 partes en peso de bencildimetilamina. La mezcla poseía una viscosidad de 17 poises a 25°C y fue utilizada para la impregnación de tejidos de seda de vidrio (peso por
20 unidad de superficie 285 g/m²), que a continuación fue hecho pasar con un tiempo de permanencia de 5 minutos a través de una zona calefactora a 120°C. Después de esto se obtuvo un tejido previamente impregnado exento de pegajosidad, que permaneció estable a 20°C durante varios meses.

25 23 capas del tejido de seda de vidrio previamente impregnado fueron comprimidas durante 30 minutos a 160°C. El estratificado de 4 mm de grueso obtenido poseía una resis-



cia a la flexión de 9000 kp/cm^2 con un contenido de vidrio de 76%.

-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5

1.- Procedimiento para endurecer resinas epoxídicas con compuestos que contienen grupos NH, caracterizado porque en calidad de agente endurecedor se utiliza cianamida monómera anhidra, eventualmente con utilización conjunta de agentes aceleradores.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se transforman mezclas de resinas epoxídicas y cianamida monómera anhidra en una 1ª etapa a temperaturas entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 160°C en fase B sólida, pero todavía fusible, y en la 2ª etapa se le endurece totalmente entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 200°C .

15

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por cada equivalente de epóxido se utilizan 0,2-0,6 moles, y preferiblemente 0,4 moles, de cianamida.

20

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de agentes aceleradores se utilizan compuestos nitrogenados básicos, especialmente aminas terciarias.

5.- PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER RESINAS EPOXIDICAS.



Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 MAR. 1972

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
P.P.