

PATENTE DE INVENCION

SC 3930- C as C.



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

404246

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES TERMO
ENDURECIBLES A BASE DE RESINAS EPOXI.

Solicitante RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en
22 Avenue Montaigne, París 8e, Francia.

Int. Cl.²: C 08 G 11 H 01 B

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de composiciones termoendurecibles a base de resinas epoxi.

Desde hace muchos años, se comercializan bajo
5. la denominación de "resinas epoxi" composiciones que,

404246

- 2 -

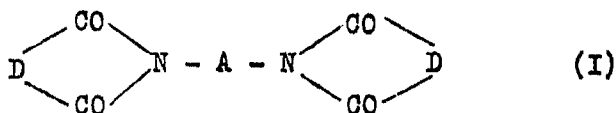


según las proporciones y la naturaleza exacta de los reactivos de partida, pueden presentarse en forma de líquidos más o menos viscosos o bien en estado de sólidos de bajo punto de fusión. Ejemplos típicos de estas composiciones están representados por los productos de condensación en medio alcalino de la epiclo^rhidrina con compuestos orgánicos que posean grupos hidroxilos alcohólicos o fenólicos.

Estas composiciones son susceptibles de endurecerse irreversiblemente bajo la influencia del calor en presencia de agentes aminados o ácidos, en materiales tridimensionales que poseen notables propiedades de adherencia, de dureza y de resistencia a los agentes químicos. Estos materiales, en forma de artículos compuestos, han encontrado grandes aplicaciones en la industria aeronáutica.

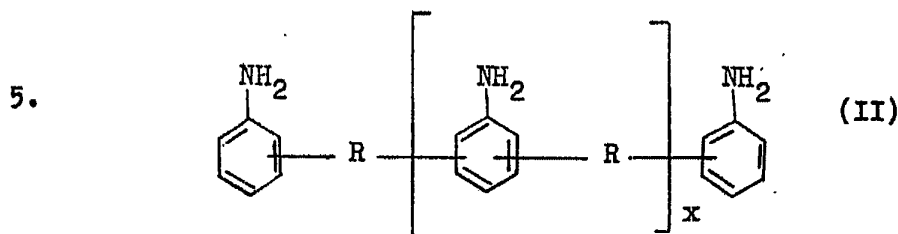
Se sabe (patente francesa 2.045.087) que las resinas epoxi pueden endurecerse por prepolímeros obtenidos por calentamiento de una N,N'-bis-imida de ácido dicarboxílico insaturado con una diamina b^primaria.

El objeto de la presente invención reside en un procedimiento para la obtención de composiciones termoendurecibles que comprenden el producto de reacción de una resina epoxi con un prepolímero con agrupamientos imida. Estas composiciones se caracterizan porque el prepolímero con agrupamientos imida se obtiene por calentamiento entre 50°C y 250°C de una bis-imida de fórmula general:





en la que D representa un radical orgánico divalente que contiene un doble enlace carbono-carbono y A es un radical orgánico divalente que posee de 2 a 30 átomos de carbono, con una poliamina de fórmula general media:



en la que x representa un número que va de 0,1 a 2 aproximadamente y R representa un radical hidrocarbonado divalente, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y que deriva de un aldehído o de una cetona de fórmula general:



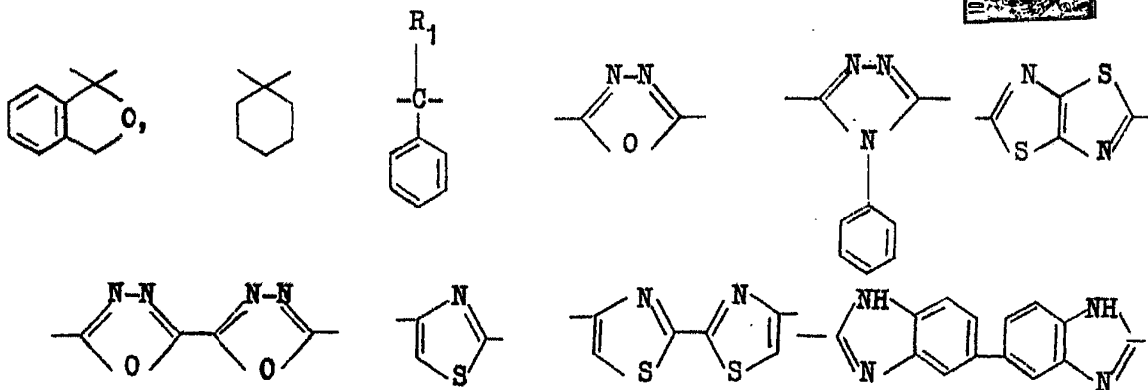
en la que el átomo de oxígeno está enlazado a un átomo de carbono del radical R, siendo el número de agrupamientos imida aportados por la bis-imida de 1 a 50 por cada agrupamiento $-NH_2$ aportado por la poliamina.

15. Entre los aldehídos y las cetonas de fórmula (III), se pueden citar el formol, el acetaldehído, el benzaldehído, el oenantal, la acetona, la metiletilcetona, la hexanona-2, la ciclohexanona, la acetofenona.

20. Las poliaminas (II) pueden obtenerse según procedimientos conocidos tales como los que están descritos en las patentes francesas 1.430.977, 1.481.935 y 1.533.696. Las mezclas brutas de oligómeros obtenidas según estos procedimientos pueden enriquecerse en uno o en varios de sus constituyentes, por ejemplo por destilación bajo presión reducida.

25.

El símbolo D deriva de un anhídrido de ácido etilénico dicarboxílico de fórmula general:



donde R_1 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o ciclohexilo, X representa un radical alquileno que tenga menos de 13 átomos de carbono.

5.

Además, los diversos radicales fenileno o ciclohexileno pueden estar sustituidos por agrupamientos metilo.

A título de ejemplos específicos de bis-imidas

10.

(I) se pueden citar:

la N,N' -etilen-bis-imida maleica

la N,N' -hexameten-bis-imida maleica

la N,N' -metafenilen-bis-imida maleica

la N,N' -parafenilen-bis-imida maleica

15.

la N,N' -4,4'-difenilmetano-bis-imida maleica

la N,N' -4,4'-difeniléter-bis-imida maleica

la N,N' -4,4'-difenilsulfona-bis-imida maleica

la N,N' -4,4'-diciclohexilmetano-bis-imida maleica

la N,N' - α, α' -4,4'-dimetilen ciclohexano-bis-imida maleica

20.

la N,N' -metaxililen-bis-imida maleica

la N,N' -paraxililen-bis-imida maleica

la N,N' -4,4'-difenilciclohexano-bis-imida maleica

la N,N' -metafenilen-bis-imida tetrahidrofáltica

la N,N' -4,4'-difenilmetano-bis-imida citracónica

404246

- 6 -



la N,N'-4,4'-difenil-1,1 propano-bis-imida maleica
la N,N'-4,4'-trifenil-1,1,1 etano-bis-imida maleica
la N,N'-3,5-triazol-1,2,4-bis-imida maleica.

- Estas bis-imidas pueden prepararse por aplicación de métodos descritos en la patente americana 3.018.290 y la patente inglesa 1.137.592. Los prepolímeros que se prefiere utilizar son aquellos para los cuales la bis-imida aporta de 1,2 a 5 agrupamientos imida por agrupamiento NH_2 aportado por la poliamina y cuyo punto de reblandecimiento esté situado entre 100°C y 200°C ; pueden obtenerse calentado la bis-imida y la poliamina en masa, hasta la obtención de una mezcla homogénea líquida o pastosa. La temperatura puede variar en función del punto de fusión de los reactivos de partida pero, por regla general, se sitúa entre 80°C y 180°C . Es ventajoso efectuar una homogeneización previa de la mezcla de los reactivos. La preparación de los prepolímeros puede efectuarse igualmente por calentamiento de los reactivos en el seno de un disolvente polar tal como dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, N-metilcaprolactama, dietilformamida, N-acetilpirrolidona, a una temperatura comprendida entre 50°C y 180°C . Las soluciones de prepolímeros pueden utilizarse tal cuales; se puede aislar igualmente el prepolímero de su solución por precipitación por medio de un diluyente miscible con el disolvente polar y que no disuelva el prepolímero; como diluyente, se puede utilizar ventajosamente el agua o un hidrocarburo cuyo punto de ebullición no sobrepase notablemente los 120°C . La preparación de los prepolímeros puede efectuarse en presencia de un
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



catalizador constituido por un ácido fuerte. Por ácidos fuertes, se entiende en el sentido de Brønsted mono- o poliácidos de los cuales una al menos de las funciones posee una constante de ionización pK_a inferior a 4,5.

5. Se puede tratar de ácidos minerales tales como clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fosfórico, eventualmente sustituidos por un radical orgánico y entre éstos últimos, se pueden citar los ácidos sulfónicos y fosfónicos. Se puede tratar igualmente de ácidos carboxílicos y, entre estos, el ácido preferido es el ácido maleico. Generalmente se emplean cantidades ponderales de ácido que representan de 0,5 a 5 % con relación al peso de la bis-imida (I) utilizada.

- Todas las resinas epoxi usuales pueden utilizarse en las composiciones según la invención. Entre estas, se pueden citar por ejemplo los éteres glicídicos obtenidos haciendo reaccionar, de forma conocida, con epiloxhidrina, polioles tales como el glicerol, el trimetilolpropano, el butanodiol o el pentaeritritol.
15. Otras resinas epoxi apropiadas son los éteres glicídicos de fenoles tales como el bis(hidroxi-4 fenil)-2,2 propano, el bis(hidroxi-fenil)metano, el resorcinol, la hidroquinona, el pirocatecol, el floroglucinol, el dihidroxi-4,4' difenilo y los productos de condensación del tipo fenoles/aldehidos. Igualmente se pueden utilizar los productos de reacción de la epiloxhidrina con aminas primarias o secundarias tales como el bis(metil-amino-4 fenil)metano o la bis(amino-4 fenil)sulfona así como poliepoxis alifáticos o alicíclicos que proceden de
20. la epoxidación, por medio de perácidos, de los deriva-
25. 30.



- dos insaturados correspondientes. Estos diferentes tipos de resinas epoxi están ahora bien descritos en la literatura y, en lo que se refiere a su preparación, se puede hacer referencia por ejemplo a la obra de Houben-Weil,
5. volúmen 14/2 pagina 462. Las resinas epoxi, cada molécula de las cuales posee un número de agrupamientos epoxi al menos igual a 2 y, preferentemente, superior a 3 son de un interés particular; entre éstas, se dará preferencia a las resinas esencialmente aromáticas tales como los
10. éteres glicídicos de poli(hidroxifenil)alcanol o resinas fenol-formol así como las resinas de tipo cicloalifático tales como las descritas en la patente francesa 1.504.104.

- La proporción de prepolímero puede variar entre
15. amplios límites; se la elige habitualmente de manera que el peso de prepolímero represente del 5 % al 90 % del peso del conjunto (resina epoxi + prepolímero). Para preparar las composiciones según la invención, se puede realizar una mezola íntima de la resina epoxi y del prepolí-
20. mero. Según las características físicas de los ingredientes, esta operación puede consistir en aplicar las técnicas usuales para la mezola de sólidos finamente divididos, o bien en efectuar una solución o una suspensión de uno de los constituyentes de la mezola en el otro mantenido en estado líquido, eventualmente en un disolvente
25. tal como uno de los que se han mencionado anteriormente para la preparación del prepolímero o bien en acetona, acetato de etilo, cloruro de metileno, metanol.

- La mezola de la resina y del prepolímero se
30. calienta a continuación a una temperatura del orden de



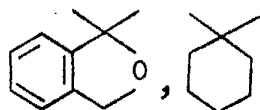
- 50°C a 200°C hasta la obtención de una mezcla homogénea líquida o pastosa que puede utilizarse tal cual, por ejemplo conformada por simple colada en caliente, y a continuación endurecida ulteriormente. También se puede,
5. tras refrigeración y triturado, utilizar esta mezcla en estado de polvos que se prestan notablemente a las operaciones de moldeo por compresión, eventualmente en asociación con cargas fibrosas o pulverulentas. Esta mezcla puede además utilizarse en solución para la preparación de
10. materiales estratificados cuyo esqueleto puede ser a base de fibras minerales o sintéticas.

- Según una modalidad particular y ventajosa principalmente en el caso de conformado por colada, se puede preparar el prepolímero en el seno de la resina epoxi calentando la mezcla de la resina epoxi con la N,N'-bis-imida (I) y la poliamina (II); una variante de esta modalidad consiste en licuar por calentamiento la mezcla de resina epoxi y de N,N'-bis-imida (I) y a continuación añadir la poliamina (II) en esta mezcla líquida.
- 15.

20. Las composiciones según la invención pueden comprender igualmente, a título de adyuvante, un compuesto aromático (AR) que posea de 2 a 4 ciclos bencénicos, no sublimable a la presión atmosférica hasta 250°C y cuyo punto de ebullición sea superior a 250°C. En estos compuestos aromáticos, los ciclos bencénicos pueden formar núcleos condensados, están unidos entre sí por un enlace de valencia o por un átomo o agrupamiento inerte tal como -O-, -CO-, -CH₂-, -CH-, -C(CH₃)₂-, -CH-, -CH₂-CH₂-
- 25.
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

404246

- 10 -



-COO-CH₂-, -COO-, -CO-NH-, -S-, -SO₂-,
 -NH-, -N(CH₃)-, -N-, -N=N-, -N=N-, entendiéndose que en
 ↓
 O

- un mismo compuesto la asociación global de los ciclos puede proceder de una combinación de estos diferentes tipos de asociación. Los ciclos bencénicos pueden estar
5. sustituidos por radicales inertes tales como -CH₃, -OCH₃, -F, -Cl y -NO₂. A título de ejemplos, se pueden citar principalmente los terfenilos isómeros, los difenilos clorados, el óxido de fenilo, el óxido de naftil-2,2',
10. el óxido de o-metoxifenilo, la benzofenona, la trimetil-2,5,4' benzofenona la p-fenilbenzofenona, la p-fluorbenzofenona, la difenilamina, la difenilmetilamina, la trifenilamina, el azobenceno, el dimetil-4,4'azobenceno, el azoxibenceno, el difenilmetano, el difenil-1,1 etano,
15. el difenil-1,1 propano, el trifenilmetano, la difenilsulfona, el sulfuro de fenilo, el difenil-1,2 etano, el p-difenoxibenceno, el difenil-1,1 ftalano, el difenil-1,1 ciclohexano, el benzoato de fenilo, el benzoato de bencilo, el tereftalato de p-nitrofenilo, la benzanilida.
20. Estos adyuvantes aromáticos pueden utilizarse hasta proporciones próximas a 10 % en peso, referidas al peso del prepolímero (P) o al peso del conjunto (bis-imida + poliamina). El adyuvante (AR) puede añadirse al prepolímero (P) o introducirse en el transcurso de su preparación;
25. igualmente puede añadirse a la resina epoxi, al producto de la reacción entre la resina epoxi y el prepolímero o bien introducirse en el transcurso de la reacción.



La adición de estos compuestos aromáticos conduce a objetos que, tras endurecimiento resisten todavía mejor a los esfuerzos térmicos de larga duración. Esto es particularmente sensible en el caso de las piezas

5. moldeadas por compresión. Estos adyuvantes presentan igualmente interés para la obtención de composiciones destinadas a ser conformadas en estado líquido porque permiten prolongar la duración durante la cual la composición puede utilizarse en estado fundido.

10. Las composiciones según la invención pueden endurecerse por calentamiento a temperaturas del orden de 150°C a 300°C y, preferentemente, comprendidas entre 180°C y 280°C.

15. Las composiciones según la invención son de un interés particular en los dominios de la industria que requieren materiales dotados de buenas propiedades mecánicas y eléctricas así como de una gran inercia química a temperaturas de 220°C a 300°C. A título de ejemplos
20. convienen bien para la fabricación de aislantes en placas o tubuladuras para transformadores secos, calces de transformadores y muescas de motores, circuitos impresos, paneles con estructura de nido de abejas y alabes de compresores.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

25. EJEMPLO 1

a) Se prepara un prepolímero calentando a 170°C durante 13 minutos una mezcla de 71,6 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida y 16,3 g de una poliamina de fórmula media:

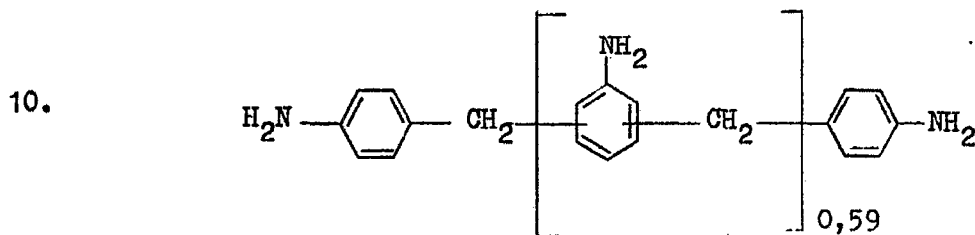
- 30.



la rotura de $12,3 \text{ kg/mm}^2$. Al término de una prueba térmica a 250°C durante 560 horas, esta resistencia es aún de $12,5 \text{ kg/mm}^2$.

EJEMPLO 2

5. En un recipiente mantenido en un fluido calentado a 160°C , se introducen:
- 8,2 g de la resina epoxi utilizada en el ejemplo 1.
 - 60 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida.
 - 13,5 g de una poliamina de fórmula media:



Cuando la mezcla entra en fusión, se le somete a una agitación y se le mantiene a estas condiciones durante 10 minutos.

15. La mezcla líquida se cuele a continuación en un molde paralelepípedo (125 mm x 75 mm x 6 mm) cuya pared interna posee un revestimiento de resina silicona, previamente calentado a 200°C .

20. Se abandona el conjunto durante 24 horas a esta temperatura y después se desmoldea en caliente. Se hace sufrir al objeto moldeado un tratamiento térmico complementario durante 24 horas a 250°C . Presenta entonces una resistencia a la flexión a la rotura de 10 kg/mm^2 (medida a 25°C) y de $9,8 \text{ kg/mm}^2$ (medida a 250°C). Tras una prueba térmica de 560 h a 250°C esta resistencia es
25. de $10,8 \text{ kg/mm}^2$ (medida a 25°C) y de $8,5 \text{ kg/mm}^2$ (medida a 250°C).

EJEMPLO 3

En un recipiente mantenido en un fluido calentado a 150°C, se introducen:

- 30 g de una resina epoxi comercializada bajo el nombre de "EPIKOTE 171" y que contiene 0,75 agrupamientos epoxi en 100 g de producto.
 - 60 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida
 - 13,5 g de una poliamina idéntica a la utilizada en el ejemplo 2.
- 5.
10. Cuando la mezcla entra en fusión, se la somete a una agitación y se la mantiene en estas condiciones durante 15 minutos. La mezcla líquida se cuela a continuación en el molde paralelepipedico utilizado en el ejemplo 2 y previamente llevado a 200°C.
15. Se abandona el conjunto durante 24 horas a esta temperatura, a continuación se desmoldea en caliente. Se hace sufrir al objeto moldeado un tratamiento térmico complementario durante 24 horas a 250°C. Posee entonces una resistencia a la flexión a la rotura de 11,7 kg/mm² (medida a 25°C) y de 5,7 kg/mm² (medida a 250°C). Tras una prueba térmica de 560 h a 250°C esta resistencia es aún de 13,1 kg/mm² (medida a 25°C) y de 5,3 kg/mm² (medida a 250°C).
- 20.

EJEMPLO 4

25. Se mezclan a 150°C:
- 40 g de una resina epoxi comercializada bajo la denominación "EPIKOTE 173" y que contiene 0,53 agrupamientos epoxi en 100 g de producto.
 - 40 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida.
 - 9 g de una poliamina idéntica a la utilizada en
- 30.



el ejemplo 2.

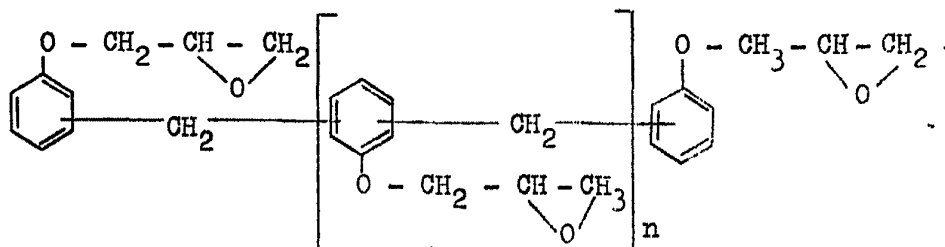
Se efectúa con esta mezcla un moldeo por colada en las condiciones descritas en el ejemplo 2.

5. El objeto moldeado presenta, a 25°C, una resistencia a la flexión a la rotura de 12,1 kg/mm². Tras una prueba térmica de 560 h a 250°C esta resistencia es aún de 7,9 kg/mm².

EJEMPLO 5

Se mezclan a 130°C:

10. - 60 g de una resina epoxi que puede representarse por la fórmula media:



que contiene en promedio 0,556 agrupamientos epoxi por cada 100 g de producto y comercializada bajo la denominación "EPIKOTE 154".

15. - 30 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida.
- 6,75 g de una poliamina idéntica a la utilizada en el ejemplo 2.

20. Se efectúa con esta mezcla un moldeo por colada en las condiciones descritas en el ejemplo 2.

El objeto moldeado posee, a 25°C, una resistencia a la flexión a la rotura de 13,4 kg/mm². Tras una prueba térmica de 560 h a 250°C esta resistencia es aún de 13,5 kg/mm².

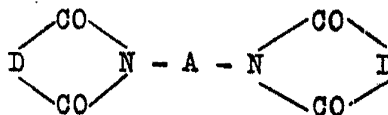


NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

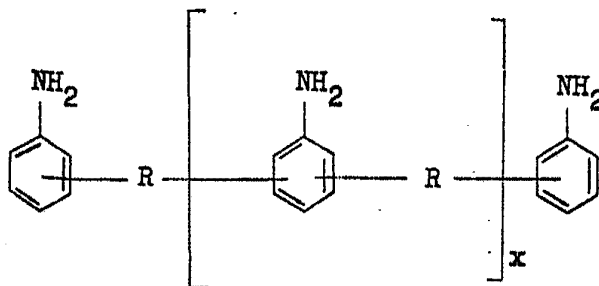
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº 71 23066 de 24 de junio de 1.971, acogándose por lo tanto a los
10. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES TERMOENDURECIBLES A BASE DE RESINAS EPOXI; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones termoendurecibles a base de resinas epoxi, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una resina epoxi con un prepolímero con agrupamientos imida obtenido por calentamiento entre 50°C y 250°C de una bis-imida de fórmula general:



20. en la que D representa un radical orgánico divalente que contiene un doble enlace carbono-carbono y A es un
25. radical orgánico divalente que posee de 2 a 30 átomos de carbono con una poliamina de fórmula general media:





en la que x representa un número que va de 0,1 a 2 aproximadamente y R representa un radical hidrocarbonado divalente, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y que deriva de un aldehído o de una cetona de fórmula general:



en la que el átomo de oxígeno está enlazado a un átomo de carbono del radical R , siendo el número de agrupamientos imida aportado por la bis-imida de 1 a 50 por agrupamiento $-NH_2$ aportado por la poliamina.

5.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la preparación del prepolímero los reactivos entran en cantidades tales que la bis-imida aporte de 1,2 a 5 agrupamientos imida por agrupamiento NH_2 aportado por la poliamina.

15.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el prepolímero presenta un punto de reblandecimiento comprendido entre $100^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$.

20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el peso de prepolímero presenta del 5 % al 90 % del peso del conjunto prepolímero + resina epoxi.

25.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se calienta la mezcla de prepolímero y de resina epoxi a una temperatura de

404246

- 18 -



50°C a 200°C hasta la obtención de una mezcla homogénea líquida o pastosa.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona además a la composición un compuesto aromático que posea de 2 a 4 ciclos bencénicos no sublimable a la presión atmosférica hasta 250°C y cuyo punto de ebullición sea superior a 250°C.

10. 7.- Procedimiento para la obtención de composiciones termoendurecibles a base de resinas epoxi, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 JUL. 1972

15.

RHONE-POULENC S.A.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
Por el Encargado L. Gaité Fernández

