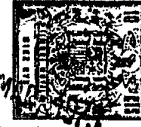


2107 735



PATENTE DE INVENCION

SC 3978/I.

Int. Cl.:	C 08 G

Memoria Descriptiva

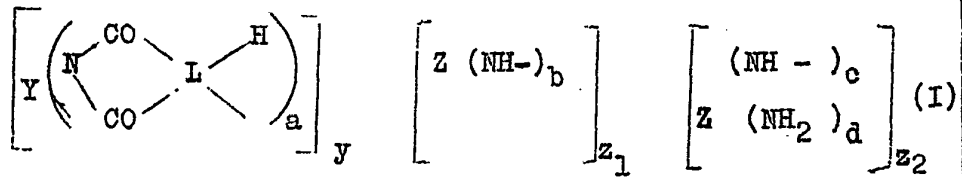
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER RESINAS EPOXI.-

ANULADO
POR LA COMISION DE PATENTES Y LA SECRETARIA DE ECONOMIA Y HACIENDA

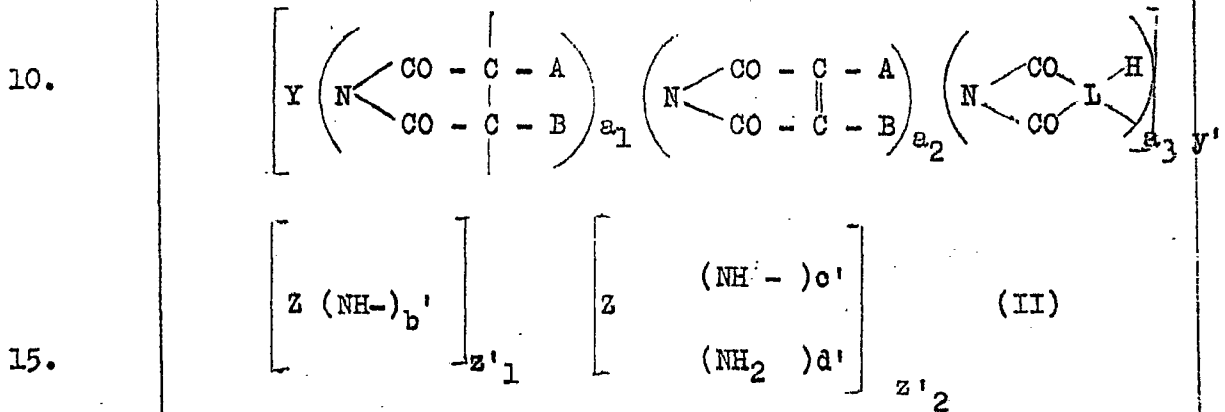
Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en 22, Avenue Montaigne, Paris 8ème, Francia.-

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para el endurecimiento de resinas epoxi por mezcla de éstas con poliaminas constituidas por moléculas de fórmula general:



5.

y eventualmente, en proporción menor, de moléculas y/o motivos de fórmula general:



15.

fórmulas en las que los agrupamientos L están enlazados con agrupamientos NH, a y b representan cada uno un número que vá de 2 a 6, c y d representan cada uno un número al menos igual a 1, la suma c + d no sobrepasa de 6, y representa un número que vá de 1 a 12 aproximadamente, z₁ tiene el valor cero o representa un número que vá hasta 11 aproximadamente, a₁, a₂ y a₃ tienen el valor cero o representan un número tal que la suma (a₁ + a₂ + a₃) represente un número de 2 a 6, y' tiene el valor cero o representa un número de 1 a 12 aproximadamente, z'₁ tiene el valor cero o representa un número que va hasta 11 aproximadamente, z'₂ tiene el valor cero cuando z'₁ y a₃ tienen simultáneamente el valor cero o representa un número de 1 a 38 aproximadamente, b' representa un número de 2 a 6, c' tiene el valor cero cuando y' y z'₁ tienen

30.



simultáneamente el valor cero o representa un número al menos igual a 1 cuando a_3 no tiene el valor cero, d' representa un número al menos igual a 1, c' y d' son por otra parte tales que la suma $(c' + d')$ represente un número de 2 a 6, los diferentes símbolos cuyo significado está dado anteriormente son además tales que en promedio,

5.

$$ay = bz_1 + cz_2$$

$$a_3y' = b'z'_1 + c'z'_2$$

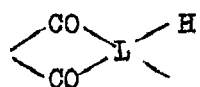
y que la relación

10.

$$\frac{bz_1 + (c + d)z_2 + b'z'_1 + (c' + d')z'_2}{ay + (a_1 + a_2 + a_3)y'} \quad (r)$$

sea superior a 1, preferentemente al menos igual a 1,05 y no sobrepasa de 2,

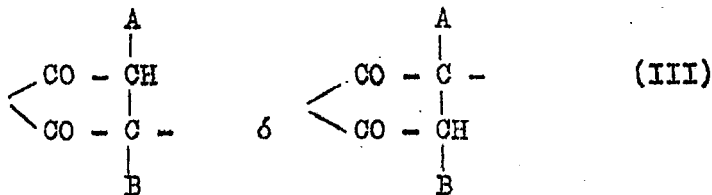
15.



designa uno de los radica-

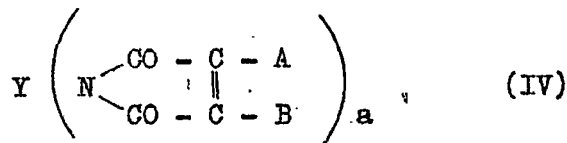
les de fórmulas

20.



en las que los símbolos A y B, idénticos o diferentes, representan H, CH_3 o Cl, Y representa un radical orgánico de valencia a, que deriva de una poliimida insaturada de fórmula general:

25.



Z representa un radical orgánico de valencia b, que deriva de una poliamida de fórmula general:



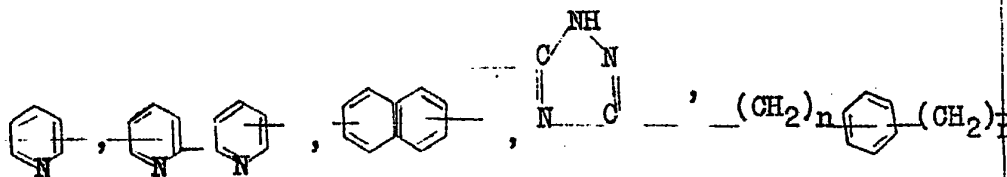
30.

Los símbolos Y y Z pueden representar un radical



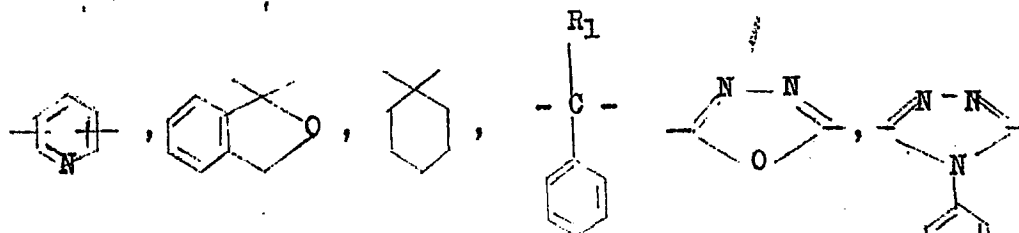
divalente tal como un radical alquileno lineal o ramificado que tenga menos de 13 átomos de carbono, un radical fenileno, ciclohexileno, uno de los radicales de fórmulas:

5.

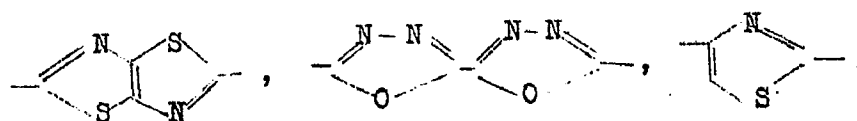


en donde n representa un número entero de 1 a 3. Los radicales que representan Y y Z pueden estar constituidos igualmente por radicales fenileno o ciclohexileno enlazados entre si por un enlace de valencia simple o por un átomo o agrupamiento inerte tal como -O-, -S-, un agrupamiento alquileno que tenga de 1 a 3 átomos de carbono, -CO-, -SO₂-, -COHN-, -COO-, -P(O)R₁-, -CONH-X-NHCO-,

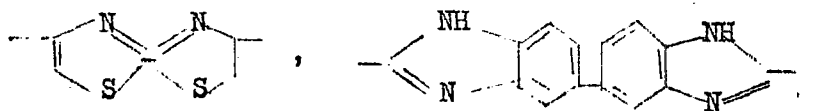
15.



20.



25.



donde R₁ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o ciclohexileno, X representa un radical alquileno que tenga menos de 13 átomos de carbono. Además, los diferentes radicales fenileno

30.



- o ciclohexileno pueden estar sustituidos por agrupamientos metilo. Los símbolos Y y X pueden representar igualmente radicales tri- a hexavalentes cuyas valencias están portadas por un núcleo bencénico eventualmente sustituido por agrupamientos metilo, un núcleo naftalénico, piridínico o triazínico; igualmente pueden ser portados por varios núcleos bencénicos enlazados entre sí por un enlace de valencia simple o por un átomo o agrupamiento inerte que puede ser uno de los descritos anteriormente en el cuadro de la definición de los radicales divalentes o bien $-N-$, $-CH-$, $-O^{\cdot}(O)O-$, $-P(O)-$.

- A título de ejemplos específicos de poliimidias (IV), se pueden mencionar bis-imidas tales como:
- la N,N'-etilen-bis-imida maleica,
 - 15. la N,N'-hexameten-bis-imida maleica,
 - la N,N'-metafenilen-bis-imida maleica,
 - la N,N'-parafenilen-bis-imida maleica,
 - la N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-imida maleica,
 - la N,N'-4,4'-difenileter-bis-imida maleica,
 - 20. la N,N'-4,4'-difenilsulfona-bis-imida- maleica,
 - la N,N'-4,4'-diciiclohexilmetano-bis-imida maleica,
 - la N,N'-4,4'-difenil-3,5 piridina bis-imida maleica,
 - la N,N'-piridinediil-2,6 bis-imida maleica,
 - la N,N'- α, α' -4,4'-dimeten ciclohexano-bis-imida maleica,
 - 25. 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 dicloromaleica,
 - la N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-imida citracónica,
 - la N,N'-4,4'-difenil-1,1 propano-bis-imida maleica,
 - 30. la N,N'-4,4'-trifenilmetano-bis-imida maleica,

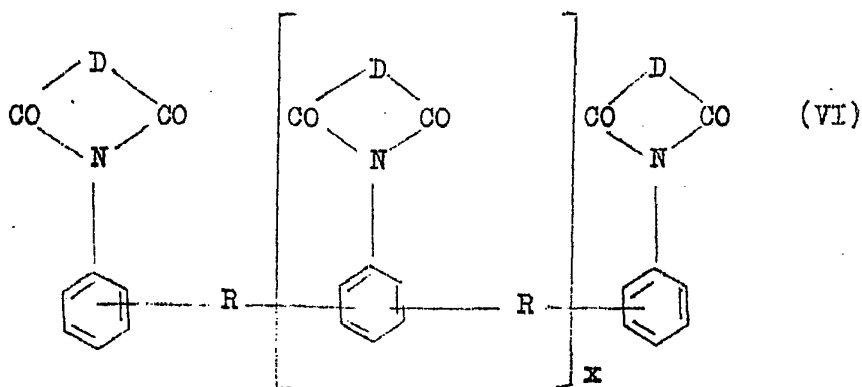


la N,N'-4,4'-trifenil-1,1,1 etano-bis-imida maleica,
la N,N'-3,5-triazol-1,2,4-bis-imida maleica.

Estas bis-imidas pueden prepararse por aplicación
de los métodos descritos en la patente americana 3.018.290 y
5. la patente inglesa 1.137.592.

Como ejemplos de poliimidas (IV), se pueden citar
igualmente los oligómero con agrupamientos imida de fórmula
general:

10.

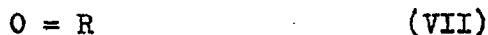


15.

20.

en la que x representa un número que vá de 0,1 a 2 aproxima-
damente, el símbolo R representa un radical hidrocarbonado
divalente, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, que deriva
de un aldehído o de una cetona de fórmula general:

25.



en la que el átomo de oxígeno está enlazado a un átomo de
carbono del radical R, el símbolo D representa un radical or-
gánico divalente que posee de 2 a 24 átomos de carbono, cuyas
valencias están portadas por átomos de carbono adyacentes y

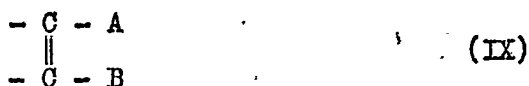
30.



que deriva de un anhídrido interno de fórmula general:



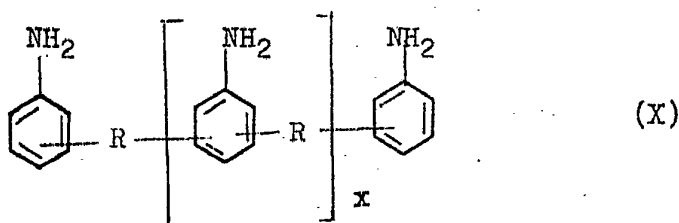
5. representando una proporción de al menos 50% aproximadamente de los radicales D un radical de fórmula



10. en la que los símbolos A y B tienen el significado dado precedentemente.

Los oligómeros con agrupamientos imida de fórmula (VI) pueden prepararse a partir de un anhídrido (VIII) en el que 50 moles por ciento comprenden un radical (IX) y de una poliamina oligomérica de fórmula general:

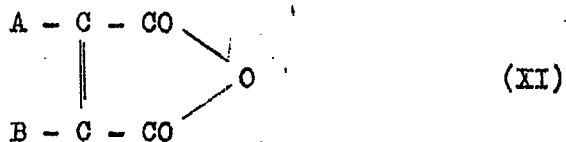
15.



20.

en la que los símbolos R y x se han definido precedentemente. Por la expresión "un anhídrido de fórmula (VIII)" se entiende designar uno o varios anhídridos de fórmula:

25.



30.

o bien varios anhídridos en los que al menos 50 moles % apro-



ximadamente están constituidos por uno o varios anhídridos de fórmula (XI), estando formado el resto por uno o varios anhídridos de fórmula:

5.

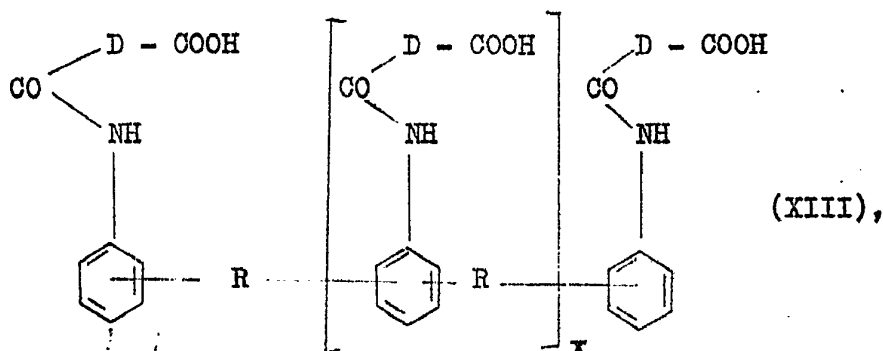


en la que el símbolo D_1 representa un radical alquileo, cicloalquileo, aromático, monocíclico, carbo- o heterocíclico; entre los anhídridos de este tipo, se pueden mencionar el anhídrido de los ácidos succínico, metilsuccínico, dodecilsuccínico, octadecilsuccínico, bencilsuccínico, hexahidroftálico-1,2 ciclopentano dicarboxílico-1,2, ciclododecano dicarboxílico-1,2, ortoftálico, naftaleno dicarboxílico-1,2. Para preparar los oligómeros (VI), se pueden preparar en un primer estadio los ácidos poliámicos correspondientes:

10.

15.

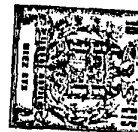
20.



25.

fórmula en la que los diferentes símbolos se han definido precedentemente, por aplicación de los métodos conocidos para la preparación de los ácidos maleámicos; a este sujeto, se puede hacer referencia por ejemplo a la obra de FLETT y GARDNER titulada "Maleic Anhydride Derivatives". Un procedimiento ven-

30.

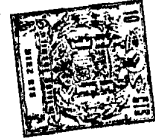


- tajoso consiste en poner en contacto la poliamina (X) y el anhídrido (VIII) en el seno de un líquido orgánico disolvente de los reactivos de partida. Entre los disolventes utilizables se pueden mencionar los disolventes de elevada polaridad tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, N-metilcaprolactama; también se pueden utilizar éteres-óxidos cíclicos tales como tetrahidrofurano y dioxano; dialquilcetonas tales como la acetona y la dietilcetona son de un empleo particularmente ventajoso. Los ácidos poliamícos pueden aislarse a continuación por filtración.
5. En un segundo estadio, se puede hacer sufrir a los ácidos poliámicos una deshidratación ciclante bajo la influencia de agentes químicos por aplicación de los métodos conocidos para la preparación de bis-maleimidas a partir de los ácidos bis-maleámicos correspondientes. Tales métodos están descritos por ejemplo en las patentes americanas 3.018.290, 3.018.292 y 3.127.414. Un procedimiento ventajoso consiste en efectuar la deshidratación de los ácidos poliamícos por medio de un anhídrido de ácido carboxílico inferior, en presencia de una amina terciaria, de un diluyente orgánico y de un catalizador constituido por un derivado del níquel soluble en la fase líquida de la mezcla reaccional; este procedimiento puede utilizarse aplicando el método descrito en la patente francesa 2.055.969 para la preparación de mono- y bis-imidas; una modalidad particular y ventajosa consiste en utilizar directamente las suspensiones de ácidos poliámicos obtenidas a partir de la poliamida (X) y del anhídrido (VIII) en uno de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente. Según un método preferente, la deshidratación de los ácidos poliamícos se efectúa en acetona, por medio de anhídrido acético
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



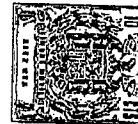
a razón de 1,05 a 1,5 moles por agrupamiento molar ácido amíco, en presencia de trietilamina en cantidades del orden de 0,15 a 0,5 moles por agrupamiento molar ácido amíco y de acetato de níquel a razón de 0,5 a 5 moles por agrupamiento molar de ácido amíco.

- 5.
- Entre las poliaminas (VI) utilizables, se pueden citar diaminas buprimarias tales como el diamino-4,4' dicitclohexilmetano, el diamino-1,4 ciclohexano, la diamino-2,6 piridina, la metafenilen diamina, la parafenilen diamina, el diamino-4,4'- difenilmetano, el bis(amino-4 fenil)-2,2 propano, la benzidina, el óxido de diamino-4,4' fenilo, el sulfuro de diamino-4,4' fenilo, la diamino-4,4' difenilsulfona, el óxido de bis(amino-4 fenil) metilfosfina, el óxido de bis-(amino-4 fenil)fenilfosfina, la N,N-bis(amino-4 fenil)metilamina, el diamino-1,5 naftaleno, la metaxililen diamina, la parexililen diamina, el bis(paraaminofenil)-1,1 ftalano, la hexametilen diamina, el diamino-6,6' bupiridilo-2,2', la diamino-4,4' benzofenona, el diamino-4,4' azobenceno, el bis(amino-4 fenil)fenilmetano, el bis(amino-4 fenil)-1,1 ciclohexano, el bis(amino-4 metil-3 fenil)-1,1 ciclohexano, el bis(m-aminofenil)-2,5 oxadiazol-1,3,4, el bis-(p-aminofenil)-2,5 oxadiazol-1,3,4, el bis(m-aminofenil)-2,5 tiazol(4,5-d)tiazol, el di(m-aminofenil)-5,5' bis(oxadiazolil-1,3,4)-(2,2'), el bis(p-aminofenil) 4,4' bitiazol-2,2', el m-bis[(p-aminofenil-4)tiazolil-2]benzeno, el bis(m-aminofenil)-2,2' bibenzimidazol-5,5', la diamino-4,4' benzanilida, el diamino-4,4' benzoato de fenilo, la N,N'-bis(amino-4- benzoil)p-fenilen diamina, el bis(m-aminofenil)-3,5 fenil-4 triazol 1,2,4, el N,N'-bis(p-amino-benzoil) diamino-4,4' difenilmetano, el bis p-(amino-4 fenil carbonil) benceno, el bis p-(amino-4 fenoxi)benceno, el diamino-3,5 tria-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



zol-1,2,4, el bis(amino-4 fenil)-1,1 fenil-1 etano, la bis(amino-4 fenil)-3,5 piridina. Como ejemplos de poliaminas (VI), diferentes de las diaminas, se pueden citar el triamino-1,2,4 benceno, el triamino-1,3,5 benceno, el triamino-2,4,6 tolueno, el triamino-2,4,6 trimetil-1,3,5 benceno, el triamino-1,3,7 naftaleno, el triamino-2,4,4' difenilo, la triamino-2,4,6 piridina, el triamino-2,4,4' óxido de fenilo, el triamino-2,4,4' difenilmetano, la triamino-2,4,4' difenilsulfona, la triamino-2,4,4' benzofenona, el triamino-2,4,4' metil-3 difenilmetano, la N,N,N-tri(amino-4 fenil)amina, el tri(amino-4 fenil)metano, el triamino-4,4',4'' ortofosfato de fenilo, el óxido de tri(amino-4 fenil) fosfina, el triamino-3,5,4' benzanilida, la melamina, la tetraamino-3,5,3',5' benzofenona, el tetraamino-1,2,4,5 benceno, el tetraamino-2,3,6, 7 naftaleno, la diamino-3,3' benzidina, el tetraamino-3,3',4,4' óxido de fenilo, el tetraamino-3,3',4,4'-difenilmetano, la tetraamino-3,3',4,4' difenilsulfona, la bis(diamino-3,4' fenil)-3,5 piridina las poliaminas oligoméricas de fórmula (X); entre estas últimas, se mencionarán en particular las que se forman en el transcurso de la condensación de la anilina con un aldehído o de una cetona de fórmula (VII) tal como el formol, el acetaldehído, el cenantal, el benzaldehído, la acetona, la metiletilcetona, la hexanona-2, la ciclohexanona, la acetofenona. Las poliaminas (X) pueden obtenerse según procedimientos conocidos tales como los descritos en las patentes francesas 1.430.977, 1.481.935 y 1.533.696; las mezclas brutas de poliaminas obtenidas según estos procedimientos pueden enriquecerse en uno o en varios de sus constituyentes, por ejemplo por destilación bajo presión reducida.

30. La preparación de las poliaminas con agrupamientos



- imida utilizables en el procedimiento según la invención pueden efectuarse por calentamiento de una poliimida insaturada (IV) y de una poliamina (V) en masa, a una temperatura que puede variar entre límites bastante amplios en función del
5. punto de fusión de los reactivos pero que, por regla general, se sitúa entre 50°C y 200°C. Es ventajoso efectuar una homogeneización previa de la mezcla de los reactivos. Un modo particular de realización del procedimiento consiste en introducir progresivamente uno de los reactivos en el otro mantenido en
10. estado líquido. La preparación de las poliaminas con agrupamientos imida según la invención puede efectuarse igualmente por calentamiento de los reactivos en el seno de un disolvente de uno al menos de los reactivos; entre estos disolventes, se pueden mencionar los disolventes polares tales como dimetil-
15. formamida, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, N-metilcaprolactama, N-acetilpirrolidona, cresol. Se pueden utilizar igualmente hidrocarburos clorados, éteres-óxidos cíclicos, cetonas, bajo reserva de que permanezcan líquidos a la temperatura adoptada que se sitúa generalmente entre 20°C y 150°C.
20. Cuando la operación conduce a una solución, la poliamina con agrupamientos imida puede aislarse por precipitación por medio de un diluyente miscible con el disolvente empleado y no disuelva el producto final; como diluyente, se pueden utilizar el agua, la acetona o un hidrocarburo cuyo punto de ebullición
25. no sobrepase notablemente los 120°C como el heptano o el ciclohexano, o bien también un éter-óxido lineal como el óxido de etilo.

- En lo que precede, debe entenderse que por la expresión "una poliamina (V)" se entiende designar igualmente
30. mezclas de poliaminas de igual funcionalidad, o bien también



mezclas de poliaminas de las cuales al menos dos poseen funcionalidades diferentes y que, mutatis mutandis, esta observación vale igualmente para la expresión "una poliamida insaturada (IV)".

5. Para las proporciones de los reactivos, si m designa el número de moles de poliimida insaturada (IV) y n el número de moles de poliamina (V) utilizada, la relación

$$\frac{n}{m} \frac{b}{a} \quad (XIV)$$

10. se elige de tal forma que sea superior a 1 y como máximo igual a 5 aproximadamente, preferentemente comprendido entre 1,05 a 2.

15. La preparación de las poliaminas con agrupamientos imida utilizables en el procedimiento según la invención puede efectuarse en presencia de un ácido fuerte y/o de un inhibidor de radicales libres. Por ácidos fuertes, se entiende en el sentido de Brønsted mono- o poliácidos una de cuyas funciones al menos posee una constante de ionización pKa inferior a 4,5. Puede tratarse de ácidos minerales tales como clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fosfórico, eventualmente sustituidos por un radical orgánico y entre estos últimos, se pueden citar los ácidos sulfónicos y fosfónicos. Igualmente puede tratarse de ácidos carboxílicos; estos pueden ser de estructura simple o poseer agrupamientos que no perturben la reacción entre la poliimida (IV) y la poliamina (V). El ácido preferido es el ácido maléico. Se emplean generalmente cantidades ponderales de un ácido que representa de 0,5 a 5 % con relación al peso de la poliimida (IV) utilizada.

20. Como inhibidor se utiliza preferentemente la hidroquinona, el ácido picrico o la difenilpicrilhidrazina en
25. proporciones ponderales que representan del 0,01 al 2 % del
- 30.



peso de poliimida (IV).

Las poliaminas con agrupamientos imida utilizables en el procedimiento según la invención pueden utilizarse en particular para el endurecimiento de las resinas epoxi.

5. Todas las resinas epoxi usuales pueden utilizarse en esta aplicación. Entre éstas, se pueden citar por ejemplo los éteres glicídicos obtenidos haciendo reaccionar de forma conocida, con las epiclorhidrina, polioles tales como el glicerol, el trimetilolpropano, el butanodiol o el pentaeritritol.
10. 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 floroglucino, el dihidroxi-4,4' difenilo y los productos de condensación del tipo fenoles/aldehidos.
15. Igualmente se pueden utilizar los productos de reacción de la epiclorhidrina con aminas primarias o secundarias tales como el bis(metil-amino-4 fenil)metano o la bis(amino-4 fenil) sulfona así como poliepoxicos alifáticos o alicíclicos procedentes de la epoxidación, por medio de perácidos, de los derivados insaturados correspondientes. Estos diferentes tipos
20. de resinas epoxi están ahora bien descritos en la literatura, y, en lo que se refiere a su preparación, se puede, por ejemplo, hacer referencia a la obra de Houben-Weil, volumen 14/2 pág. 462. Las resinas epoxi en las que cada molécula posee
25. un número de agrupamientos epoxi al menos igual a 2 y preferentemente superior a 3 son de un interés muy particular; entre éstas, se dará preferencia a las resinas esencialmente aromáticas tales como los éteres glicídicos de poli(hidroxi-fenil)alcanos o de resinas fenol-formol así como a las resinas del tipo cicloalifático tales como las descritas en la
- 30.

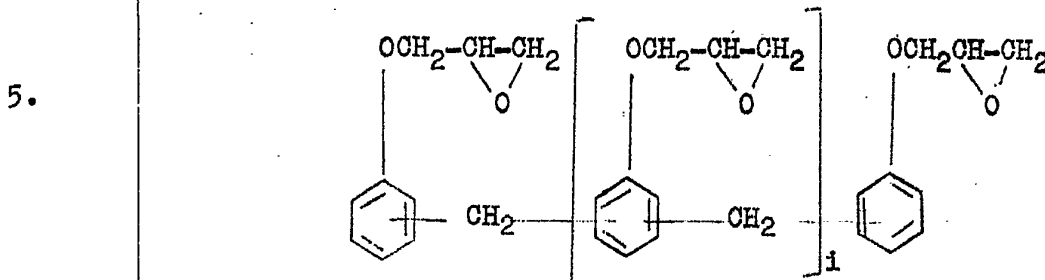


patente francesa 1.504.104.

- En este procedimiento, la proporción de poliamina con agrupamientos imida puede variar entre límites bastante amplios; se la elige habitualmente de manera que represente en peso del 10 % al 95 % del peso de la mezcla global (resina + endurecedor). Estas mezclas pueden endurecerse a temperaturas que van de 150°C a 300°C. En la práctica, según a un modo de ejecución, se realiza una mezcla íntima de la resina epoxi y del endurecedor. Según las características físicas de los ingredientes, esta operación puede consistir en aplicar las técnicas usuales para la mezcla de sólidos finamente divididos, o bien en efectuar una solución o una suspensión de uno de los constituyentes de la mezcla en el otro mantenido en estado líquido, eventualmente en un disolvente tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-metilcaprolactama, tetrahydrofurano, dioxano, acetona, acetato de etilo, cloruro de metileno, etanol. La mezcla se calienta a continuación hasta la obtención de una mezcla homogénea líquida o pastosa que puede utilizarse tal cual, por ejemplo conformado por simple colada en caliente, y a continuación endurece ulteriormente en las condiciones mencionadas anteriormente. Se puede también, tras refrigeración y molido, utilizar esta mezcla en estado de polvos que se prestan para las operaciones de moldeo por compresión, eventualmente en asociación con cargas fibrosas o pulverulentas. Esta mezcla puede utilizarse además en solución para la preparación de materiales estratificados cuyo esqueleto puede ser a base de fibras minerales, vegetales o sintéticas.
- Según una modalidad particular y ventajosa principalmente en el caso de conformado por calada, se puede prepa-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



b) se añaden 12,5 g del polvo así obtenido a 17,8 g de una resina epoxi previamente calentada a 120°C y que puede representarse por la fórmula media:



10. Esta resina contiene un promedio 0,556 agrupamientos epoxi por cada 100 g de producto.

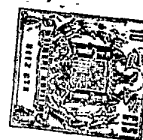
15. La solución obtenida se somete a un desgasificado bajo presión reducida y a continuación se cuele en un molde paralelepípedo vertical precalentada a 200°C. Se abandona el conjunto a esta temperatura durante 1 h 30 mn y a continuación se desmoldea el objeto tras refrigeración. Posee entonces a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 14,2 kg/mm².

EJEMPLO 2

20. A 30,3 g de resina epoxi descrita en el ejemplo 1 b y mantenida a 130°C, se añaden 18,3 g de N,N'-4,4'-difenilmetano bis-maleimida, y a continuación 13,5 g de bis(amino-4-fenil)metano. La solución obtenida se somete a un desgasificado bajo presión reducida y a continuación se cuele en un molde paralelepípedo vertical precalentado a 200°C. Se mantiene el conjunto a esta temperatura durante 1 h 30 mn y a continuación se desmoldea el objeto tras refrigeración. Presenta a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 12,2 kg/mm².

EJEMPLO 3

30. Se opera de la manera indicada en el ejemplo 2 pero



utilizando 39,3 g de resina epoxi, 5,6 g de bis-maleimida y 12,5 g de bis(amino-4 fenil)metano.

El objeto moldeado presenta a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 14,3 kg/mm².

5.

EJEMPLO 4

a) Se disuelven 7,9 g de bis(amino-4 fenil)metano en 85 cm³ de cresol y a continuación, a la solución obtenida, se añaden progresivamente 12,9 g de N,N'-4,4'-difenilmetano bis-maleimida, 0,25 g de ácido maléico y 0,1 g de hidroquinona. Se calienta a continuación la mezcla a 140°C. Al cabo de 4 horas, se refrigera la solución y a continuación se la introduce en 200 cm³ de alcohol. El precipitado formado se filtra, se lava con alcohol y se seca bajo presión reducida (5 mm de mercurio) a 60°C durante una noche.

15.

Se obtienen finalmente 19 g de poliamina que funde a 220° y que contiene 0,054 agrupamientos NH₂ por cada 100 g de producto. En esta poliamina, la relación del número de agrupamientos amino al número de agrupamientos imida es de 1,06.

20.

b) Se amasan 20 g del polvo así obtenido con 14 g de la resina epoxi descrita en el ejemplo 1 y se calienta la mezcla a 160° durante 3 mn. Tras refrigeración, se muele el residuo obtenido y se toman 18 g de polvo que se introducen en un molde cilíndrico (diámetro: 7,5 cm). El molde se coloca entre los platos de una prensa previamente calentados a 220°C y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora bajo una presión de 250 bares. Tras desmoldeo en caliente y refrigeración, se somete el objeto a un tratamiento térmico complementario a 250°C durante 24 horas. Presenta entonces a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 13 kg/mm².

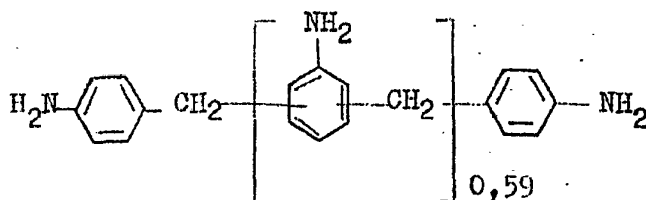
30.



EJEMPLO 5

a) Se disuelven 8,1 g de una poliamina de fórmula media:

5.



en 80 cm³ de cresol y a continuación, a la solución obtenida, se añaden progresivamente 11,5 g de N,N'-4,4'-difeniléter bis-maleimida y 0,33 g de ácido maléico. Se hace sufrir a esta mezcla el mismo tratamiento que el descrito en el ejemplo 4 a.

10.

Finalmente se obtienen 17 g de una poliamina que funde a 215° y que contiene 0,095 agrupamientos NH₂ por cada 100 g de producto. En esta poliamina, la relación del número de agrupamientos amino al número de agrupamientos imida es de 1,21.

15.

b) Se amasan 20 g de polvo así obtenido con 18 g de la resina epoxi descrita en el ejemplo 1 y se prepara un objeto moldeado de la manera indicada en el ejemplo 4 b.

20.

El objeto presenta a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 12 kg/mm².

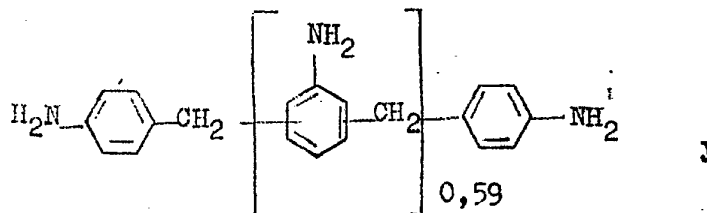
EJEMPLO 6

a) En un recipiente mantenido en un fluido calentado a 130°C, se introducen:

25.

20,2 g de una poliamina de fórmula media:

30.





32,4 g de N,N'-4,4'-difeniléter bis-maleimida.

Cuando la mezcla entra en fusión, se la somete a una agitación y se la mantiene en estas condiciones durante 5 mn. El líquido homogéneo se cuela a continuación en un plato que se coloca en una estufa a 130°C durante 1 h.

5.

Tras refrigeración, el sólido obtenido se muele muy finamente. Se obtiene una poliamina que funde a 162°C, que contiene 0,151 agrupamientos NH₂ por cada 100 g de producto en el que la relación del número de agrupamientos amino al número de agrupamientos imida es de 1,11.

10.

b) A partir de 20 g del polvo así obtenido y 16 g de la resina epoxi descrita en el ejemplo 1, se prepara un objeto moldeado en las condiciones descritas en el ejemplo 4 b.

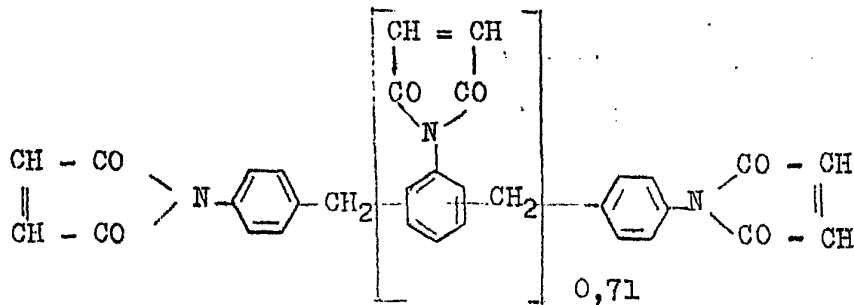
15.

El objeto presenta a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 13 kg/mm².

EJEMPLO 7

a) En un recipiente mantenido en un fluido calentado a 130°C, se introducen 30,3 g de poliamina cuya fórmula media figura en el ejemplo 6 a) y 32,5 g de una imida de fórmula media:

20.



25.

30.

Se hace sufrir a esta mezcla el mismo tratamiento



que el indicado anteriormente en el ejemplo 6 a).

Se obtiene una poliamina que funde a 184°C que contiene 0,202 agrupamientos NH_2 por cada 100 g de producto y en el que la relación del número de agrupamientos amino al número de agrupamientos imida es de 1,66.

5.

b) A partir de 30 g del polvo así obtenido y 30 g de la resina epoxi descrita en el ejemplo 1 se prepara un objeto moldeado, en las condiciones descritas en el ejemplo 4 b).

El objeto presenta a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 11,5 kg/mm^2 .

10.

NOTA

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 la Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 18 de Octubre de 1.971, bajo el número 71 37311; 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 ENDURECER RESINAS EPOXI; caracterizándose por lo siguiente:

15.

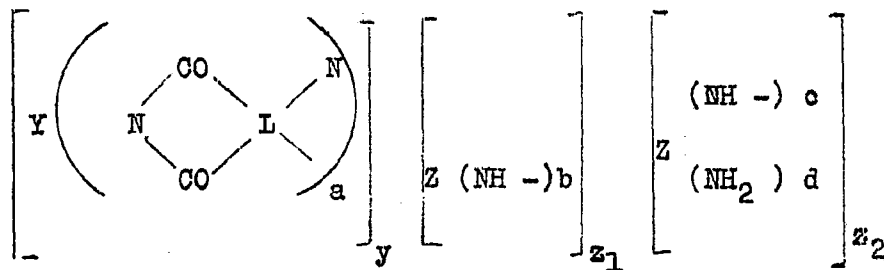
20.

25.

1.- Procedimiento para endurecer resinas epoxi, caracterizado porque comprende mezclar estas resinas con una poliamina con agrupamientos imida, constituida por moléculas de fórmula general:

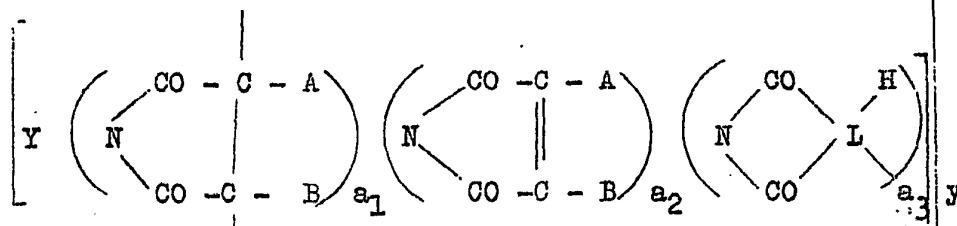


5.

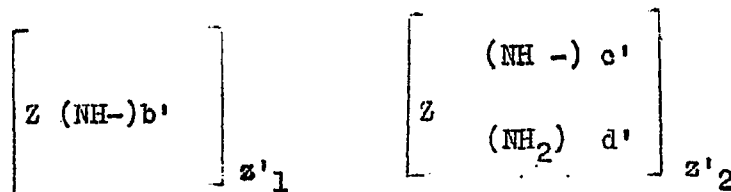


y, eventualmente, en proporción menor, por moléculas y/o motivos de fórmula general:

10.



15.



20.

fórmulas en las que los agrupamientos L están enlazados a agrupamientos NH, a y b representan cada uno un número que vá de 2 a 6, c y d representan cada uno un número al menos igual a 1, la suma c + d no sobrepasa de 6, y representa un número que vá de 1 a 12 aproximadamente, z₁ tiene el valor cero o

25.

representa un número que vá hasta 11 aproximadamente, z₂ representa un número que vá hasta 11 aproximadamente, a₁, a₂ y a₃ tienen el valor cero o representan un número tal que la suma (a₁ + a₂ + a₃) represente un número de 2 a 6, y' tiene el valor cero o representa un número de 1 a 12 aproximadamente,

30.

z'₁ tiene el valor cero o representa un número que





- vá hasta 11 aproximadamente, z'_2 tiene el valor cero cuando z'_1 y a_3 tienen simultáneamente el valor cero o representa un número de 1 a 38 aproximadamente, b' representa un número de 2 a 6, c' tiene el valor cero cuando y' y z'_0 tienen simultáneamente el valor cero o representa un número al menos igual a 1 cuando a_3 no tiene el valor cero, d' representa un número al menos igual a 1, c' y d' son por otra parte tales que la suma ($c' + d'$) represente un número de 2 a 6, los diferentes símbolos cuyo significado está dado anteriormente son además tales que en promedio,
- 5.
- 10.

$$ay = bz_1 + cz_2$$

$$a_3 y' = b' z'_1 + c' z'_2$$

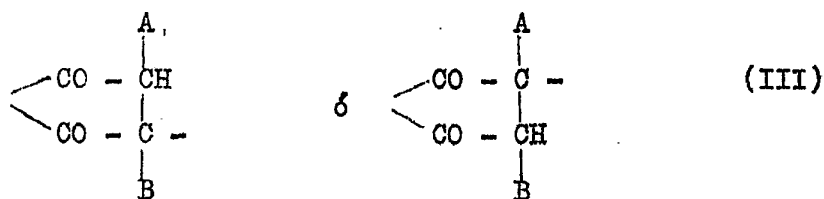
y que la relación

15.

$$\frac{bz_1 + (c + d)z_2 + b'z'_1 + (c' + d')z'_2}{ay + (a_1 + a_2 + a_3) y'} \quad (r)$$

sea superior a 1, preferentemente al menos igual a 1,05 y no sobrepase de 2, $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{L} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{H}$ designa uno de los radicales de fórmulas

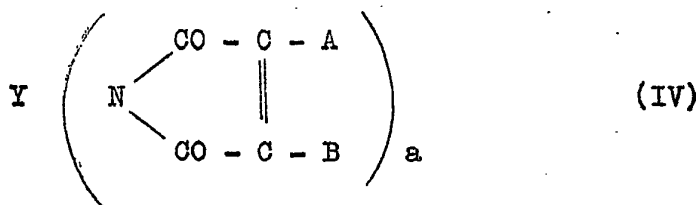
20.



en las que los símbolos A y B, idénticos o diferentes, representan H, CH_3 ó Cl,

- Y representa un radical orgánico de valencia a,
30. que deriva de una poliimida insaturada de fórmula general:





5.

Z representa un radical orgánico de valencia b, que deriva de una poliamina de fórmula general:



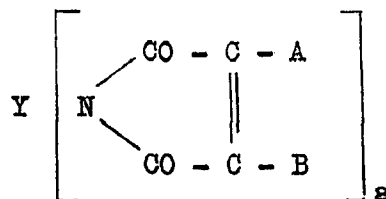
10.

y calentar a continuación la mezcla así formada a una temperatura comprendida entre 150 y 300°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla la resina epoxi con los reactivos precursores de la poliamina con agrupamientos imida, es decir:

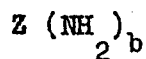
15.

-una poliimida insaturada de fórmula general:



20.

y una poliamina de fórmula general:

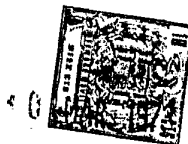


25.

donde los símbolos A, B, Y, Z, a, y b tienen los significados anteriormente indicados y siendo tales las proporciones de poliimida insaturada y de poliamina que la relación entre el número de agrupamientos NH₂ aportados por la poliamina y el número de agrupamientos imidas aportados por la poliimida sea superior a 1 y, como máximo, igual a 5.

30.

3.- Procedimiento para endurecer resinas epoxi, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Me-



moria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 MAR 1973
RHONE-POULENC S.A.-

L. GOMEZ ACEBO Y MOUET
Asesor L. Gomez Acebo y Mouet