

409632

409632



Int. Cl.: C 08 F

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con domicilio en Calle Serrano 150, Madrid. (Inventores: Dr.D. S. González-Babé Ozores, Dr.D. Fco. Javier de Abajo González y Dr.D. J. Fontán Yanes), por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS DE COPOLÍMEROS", según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de resinas diepoxídicas conteniendo heterociclos imida, a par



tir de diácidos imida y resinas epoxi. En la patente española 407116 se ha descrito anteriormente por los mismos
5 autores un procedimiento para la preparación de diácidos-imida.

En el campo de las resinas epoxi se conocen un gran número de variantes, cada una de las cuales se ha desarrollado con vistas a una aplicación determinada. Estas
10 modificaciones van dirigidas fundamentalmente a la búsqueda de nuevos sistemas de curado que impriman características peculiares al resultado terminado.

En esta invención la modificación que se pretende implica cambios notables en la estructura química de este tipo de resinas, que han de influir notablemente en una
15 mejora de algunas propiedades del resultado final. Es conocido que la introducción de grupos polares, ciclos aromáticos y heterociclos, con una elevada energía de resonancia incrementa notablemente la resistencia al calor del polímero modificado. Entre este tipo de agrupaciones se
20 incluyen los ciclos imida, de especiales cualidades como unidad básica de materiales térmicamente resistentes, como se ha puesto de manifiesto en la utilización con fines industriales de resinas basadas en poliimidadas y copoliimidadas.
25

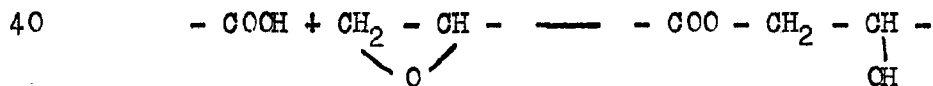
En esta patente se describe el procedimiento de obtención de una familia de productos de condensación poliméricos mediante la modificación de una resina epoxídica de características bien definidas con un diácido en
30 cuya estructura hay ciclos imida, consiguiéndose una mejora



409632

notable en las propiedades térmicas.

35 El proceso de obtención de estas resinas modifica
das se basa en una reacción de condensación en disolución
en un medio polar, en la que intervienen directamente una
resina epoxi convencional de cualquier tipo con un diáci-
do-imida. Se trata de una reacción en la que los hidróge-
nos carboxílicos del diácido-imida se adicionan al grupo
epoxi produciéndose la apertura de éste y creándose la
unión ester según el esquema:



El proceso se ha llevado a cabo utilizando dife-
rentes proporciones de ácido-imida/resina epoxi, con lo
que los productos poliméricos que se han obtenido han re-
sultado ser de distinto tamaño molecular.

45 Al final de la reacción se obtiene una disolu-
ción del polímero en el disolvente polar, que puede ser
utilizada directamente como barniz aislante, recubrimien-
to, encapsulado, etc., mediante la adición previa de un
agente de curado apropiado y calentamiento posterior en
50 horno. Mediante este tratamiento térmico se producen si-
multáneamente la eliminación del disolvente y la reac-
ción de entrecruzamiento, interviniendo en la misma los
grupos funcionales presentes en la estructura polimérica
y los grupos reactivos del agente de curado.



409632

55 De esta forma se han obtenido recubrimientos y fil
mes de muy buenas características, tanto térmicas como me-
cánicas.

Descripción del procedimiento

60 En un reactor provisto de agitación mecánica, ter-
mómetro, entrada de gases y salida conectada a un conden-
sador se introducen en diferentes proporciones, que depen-
den del tipo de compuesto que se desee obtener, resina
epoxi, cuyo equivalente epoxi ha sido previamente determi-
nado, y un diácido imida, en presencia de un disolvente
65 polar.

Como compuesto epoxídico se pueden utilizar re-
sinas cuyo equivalente epoxi puede variar de 180 a 300 y
cuya estructura química esté basada en Bisfenol A y Epi-
clorhidrina.

70 Entre los diácidos imida que se puedan emplear
están todos aquellos obtenidos por reacción de anhídrido
trimelítico con diaminas tales como etilendiamina, hexa-
metilendiamina, m- y p-fenilendiamina, diamino difenil
éter, diamino difenil metano, diamino difenil sulfona,
75 bencidina, 1,5-diamino naftaleno, 2,2-bis (p-aminofenil)
propano, y otras. También pueden emplearse los diácidos-
imida obtenidos a partir de anhídridos tricarbónicos y
tetracarboxílicos con aminoácidos y cuyo procedimiento
de obtención se describió en la Pat. Esp. 407116.

80 Entre los disolventes polares que se pueden uti



lizar en este procedimiento se pueden citar N,N-Dimetilacetamida, N,N-Dimetilformamida, N-metilpirrolidona y otros.

85 Los productos introducidos en el reactor en proporción del 20 al 30% de sólido se calientan con agitación a 130-170°C durante el tiempo necesario para que el índice de ácido de la mezcla disminuya hasta valores próximos a 0. Durante la reacción se hace pasar una corriente de gas inerte seco a través de la masa reaccionante con
90 el fin de evitar oxidaciones.

Alcanzado el valor conveniente del índice de ácido se dá por terminada la reacción y se enfría hasta temperatura ambiente resultando una disolución de elevada viscosidad y de coloración pardo-rojiza intensa. En estas condiciones la resina puede ser procesada siguiendo los sistemas convencionales de curado de resinas epoxi en disolución y aplicando la tecnología común para barnices aislantes.
95

Con el fin de dar una descripción más detallada del procedimiento y para que pueda ser más fácilmente comprendido el objeto de esta patente, daremos a continuación un ejemplo con fines únicamente ilustrativos.
100

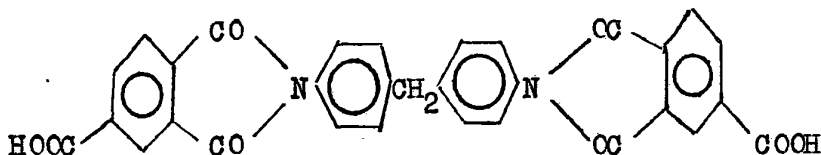
EJEMPLO

105 En un reactor de 500 ml. provisto de agitador mecánico central, termómetro, entrada de gases y refrigerante de reflujo se mezclan 96,2 gr. de una resina epoxídica



409632

110 basada en Bisfenol A y Epiclorhidrina, cuyo equivalente
epoxi es 218 y 200 ml. de N-metilpirrolidona, agitando
a continuación hasta que se forma una disolución homoc-
gánea. Sobre la disolución se añaden a continuación
54,6 gr. (0,1 mol) del diácido-imida de fórmula,



115 formándose una suspensión que al agitar y calentar se di-
suelve totalmente. La temperatura se eleva a 145-155°C y
se mantiene la reacción bajo una corriente de N₂ y con
agitación, tomando muestras de la misma a intervalos de
30 minutos, con el fin de conocer la variación que vá
experimentando el valor de índice de ácido. Cuando este
valor es inferior a 10 se dá por finalizada la reacción
y se deja enfriar.

120 Para su aplicación en solución, en forma de bar-
niz, se toman aproximadamente 9,4 gr. de resina cuyo con-
tenido en sólido es de 3,76 grs. Se añade la cantidad co-
rrespondiente de un agente entrecruzante y la mezcla se
diluye hasta un 30% en N-metilpirrolidona. Una vez bien
125 homogeneizada la mezcla, se filtra y se utiliza como bar-
niz, para recubrimientos de placas, metálicas, siguiendo
las técnicas generales de tratamiento de este tipo de ma-
teriales.

REIVINDICACIONES

130 Se reivindica como nueva y propia invención la



propiedad y explotación exclusiva de:

135 1) "Un procedimiento para la obtención de copo
liepoximidadas" caracterizado porque en un reactor provis
to de agitación mecánica, termómetro, entrada de gases
y salida conectada a un condensador se introducen en di
ferentes proporciones, que dependen del tipo de compues
to que se desee obtener, resina epoxi, cuyo equivalente
epoxi ha sido previamente determinado, y un diácido imi
da, en presencia de un disolvente polar.

140 Como compuesto epoxídico se pueden utilizar re
sinas cuyo equivalente epoxi puede variar de 180 a 300
y cuya estructura química esté basada en Bisfenol A y
Epiclorhidrina.

145 Entre los diácidos imida que se puedan emplear
están todos aquellos obtenidos por reacción de anidri
do trimelítico con diaminas tales como etilendiamina, he
xametilendiamina, m- y p-fenilendiamina, diamino difenil
éter, diamino difenil metano, diamino difenil sulfona, ben
cidina, 1,5-diamino naftaleno, 2,2-bis (p-aminofenil) pro
150 pano, y otras. También pueden emplearse los diácidos-im
da obtenidos a partir de anhídridos tricarbónicos y
tetracarboxílicos con aminocácidos y cuyos procedimiento
de obtención se describió en la Pat. Esp. 407116.

155 Entre los disolventes polares que se pueden uti
lizar en este procedimiento se pueden citar N,N-Dimetila
cetamida, N,N-Dimetilformamida, N-metilpirrolidona y
otros.

Los productos introducidos en el reactor en pro

MM



409632

160 porción del 20 al 30% de sólido se calientan con agitación a 130-170°C durante el tiempo necesario para que el índice de ácido de la mezcla disminuya hasta valores próximos a 0. Durante la reacción se hace pasar una corriente de gas inerte seco a través de la masa reaccionante con el fin de evitar oxidaciones.

165 Alcanzado el valor conveniente del índice de ácido se da por terminada la reacción y se enfría hasta temperatura ambiente resultando una disolución de elevada viscosidad y de coloración pardo-rojiza intensa. En estas condiciones la resina puede ser procesada siguiendo los sistemas convencionales de curado de resinas epoxi en disolución y aplicando la tecnología común para barnices aislantes.

175 2) "Un procedimiento para la obtención de copoliépoxyimidas" tal y como se describe en el cuerpo de esta Memoria, que consta de ocho páginas por una sola cara.

Madrid, 15 de Diciembre de 1972

Juan Tuel Pérez

SA