

413.328

- 9 MAR. 1977
CONCEDIDA

MEMORIA DESCRIPTIVA
de un Certificado de primera edición por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA
PATENTE PRINCIPAL Nº 407.370, sobre PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES DE MOLDEO DE RESINAS EPOXIDICAS", a nombre de: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT; de nacionalidad alemana, domiciliada en l Berlin - 65, Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergkamen, Waldstrasse, 14, (Alemania).

Int. Cl.: C08G 000000000000.....

5 El presente invento concierne a unas mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 407.370 sobre procedimiento para preparación de materiales de moldeo de resinas epoxídicas, con el cual a pesar de la elevada reactividad de los sistemas a la temperatura ambiente se obtienen materiales moldeados desde blandos hasta duros y tenaces que no tienden a formar grietas.

Ya se han propuesto diferentes modos de obtener materiales moldeados de resina de colada a base de sistemas -

epoxídicos endurecibles en frío. Por un lado se intentó resolver el problema por el lado de la resina epoxídica, utilizando como componente de resina epoxídica diepóxidos de cadena larga, tales como los diepóxidos de polieterpolioles. Por otro lado, se propuso también resolver el problema mediante los agentes endurecedores, utilizando como agentes endurecedores, por ejemplo, las diaminas cuyas cadenas carbonadas están interrumpidas por puentes de éter.

Estas y otras propuestas manifiestan la desventaja de que especialmente los materiales moldeados de resina de colada blandos totalmente endurecidos tienen una alta absorción de agua, lo cual los hace inapropiados entre otras cosas para el sector eléctrico.

Se ha intentado también flexibilizar sistemas de resinas epoxídicas mediante utilización de plastificantes externos, por ejemplo ftalato de dibutilo, pero éstos sólo pueden ser empleados en cantidades limitadas, dado que ya a la temperatura ambiente tienden a la exudación.

Tampoco mediante el endurecimiento de resinas epoxídicas con determinados complejos del tipo de sales de aminas polivalentes con alcoholifenoles o fracciones de alquitrán que contienen alcoholifenoles se puede resolver satisfactoriamente la misión establecida de acuerdo con el invento.

El objeto de la patente principal nº 407.370 es un procedimiento para endurecer resinas epoxídicas, consistentes en productos de asociación a base de:

- a) poliaminas alifáticas líquidas con tres hasta cinco átomos de hidrógeno amínicos;
- b) monoaminas primarias alifáticas líquidas; y
- c) alcohilfenoles líquidos;

5 en los cuales, referido a hidrógenos amínicos, se utilizan 0,3 a 3 equivalentes de monoamina por cada equivalente de poliamina y 0,25 a 1 equivalente de alcohilfenol por cada equivalente de nitrógeno amínico total.

10 Objeto de la patente principal es por lo tanto un procedimiento para el endurecimiento de resinas epoxídicas con formación de poliaductos con compuestos amínicos, el cual está caracterizado porque en calidad de compuestos amínicos se utilizan los productos de asociación arriba citados.

15 En condiciones de endurecimiento desfavorables, por ejemplo a bajas temperaturas del ambiente, con elevada humedad del aire, especialmente con pequeños espesores de capa, pueden aparecer, siguiendo el método de la patente principal, eventual-
mente superficies untuosas o pegajosas. Esta desventaja puede ser superada, de acuerdo con la mejora adicional de la patente
20 principal, haciendo que una parte de los hidrógenos amínicos sean convertidos previamente en aducto con cantidades adecuadas de resinas epoxídicas.

25 En este caso - dependiendo de la correspondiente composición del agente endurecedor - se incorporan por agitación homogéneamente en el agente endurecedor hasta 30 % en valencias, preferiblemente 10 a 25% en valencias de resina epoxídica, referido a hidrógenos amínicos. La reacción de adición

puede entonces transcurrir espontáneamente en el espacio de algunas horas. También puede ser acelerada mediante aplicación de calor.

5 En la preparación de los aductos puede mezclarse también en primer término la mezcla de los compuestos amínicos con las cantidades citadas de resina epoxídica y se les puede llevar a reacción e incorporar por agitación posteriormente el o los alcoholfenoles, pero el primer modo de trabajo es más práctico.

10 Como resinas epoxídicas para tales agentes endurecedores previamente convertidos en aducto de acuerdo con el invento pueden utilizarse todos los poliglicidiléteres y poliglicidilésteres abajo citados. En general, por razones de costos, se prefieren los diglicidiléteres líquidos de bisfenoles, especialmente de bisfenol A, o de mezclas de éstos con diluyentes reactivos.

15 No obstante, manifiestan una susceptibilidad especialmente pequeña en lo que se refiere a la formación de superficies pegajosas o untuosas en condiciones de endurecimiento desfavorable aquellos sistemas en los cuales los componentes de resina contienen sólo pequeñas cantidades o nada de diluyentes reactivos. A este respecto puede ser además favorable escoger el contenido de alcoholfenoles en los agentes endurecedores que han formado aducto de acuerdo con el invento dentro del margen superior, es decir aproximadamente 50% en valencias o más de alcoholfenol, referido a nitrógenos amínicos.

20
25 Con los agentes endurecedores propuestos de acuerdo

con el invento, dependiendo de la proporción escogida de monoa
mina a poliamina y del contenido de alcoholifenol, se obtienen
materiales moldeados de resina epoxídica totalmente endureci-
dos desde blandos hasta duros y tenaces con una absorción de
5 agua relativamente pequeña.

Materiales de carga, colorantes, así como sustancias
auxiliares pueden haber sido añadidos a la resina epoxídica
y/o al agente endurecedor de acuerdo con el invento antes del
proceso de mezclado, o son agregados durante el proceso de
10 mezclado. Este último modo de trabajo se aconseja especialmen-
te en el caso de la incorporación conjunta de grandes propor-
ciones cuantitativas de materiales de carga de grano grueso.

En el caso de la utilización de un modo continuo del
procedimiento de acuerdo con el invento, la adición dosificada
15 y eventualmente también el mezclado de resina epoxídica y de
agente endurecedor se efectúan también utilizando las instala-
ciones de dosificación o de mezclado de varios componentes que
son conocidas.

Además de ello, los sistemas de resinas epoxídicas
20 formulados con los agentes endurecedores de acuerdo con el in-
vento, a pesar de la elevada reactividad durante el endureci-
miento total tienden sólo en pequeño grado la formación de
grietas, incluso aunque se presenten volúmenes colados rela-
tivamente grandes.

25 Resinas epoxídicas, que pueden ser endurecidas con
los agentes endurecedores de acuerdo con el invento, son poli-
glicidiléteres y poliglicidilésteres generalmente líquidos,

especialmente los glicidilésteres líquidos de bisfenoles, por ejemplo de difenilolpropano, difenilolmetano, de difenoles tales como resorcina y de novolacas (productos de condensación de fenol y aldehído) o también diglicidilésteres, tales como diglicidilésteres de ácido trimetiladípico y diglicidilésteres de ácido hexahidroftálico, diglicidilésteres de polialcoholes, tales como por ejemplo polialcoholenglicoles y alcoholes grasos polímeros y compuestos similares, así como mezclas de éstos entre sí o con diluyentes reactivos, a saber, por ejemplo, butil-, alil, fenil-, cresil-glicidilésteres, diglicidilésteres, butandioldiglicidilésteres y similares.

Poliaminas alifáticas líquidas apropiadas para los agentes endurecedores de acuerdo con el invento deben tener, de acuerdo con la definición, de tres a cinco átomos de hidrógeno amínicos por molécula. Dado que los productos de asociación empleados de acuerdo con el invento como agentes endurecedores, dependiendo de la proporción escogida de alcoholifenol o amina total, pueden contener determinadas cantidades de amina libre, se deberán preferir las poliaminas cuya presión de vapor no sea demasiado alta, con el fin de disminuir de este modo el peligro de irritaciones de la piel. Por estas razones y a causa de su fácil accesibilidad se prefieren, por ejemplo, 2,2,4- ó 2,4,4-trimetilhexameten-diamina, nonadecandiamina, xililendiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexilamina, N-ciclohexilpropilendiamina, N-aminoetil-piperazina, dietilentriamina, y dipropilentriamina y similares. Dentro de la expresión de

poliaminas alifáticas entran también poliaminas que contienen grupos éster, tales como por ejemplo diamino-4,7-dioxadecano o diamino-4,9-dioxadodecano.

5 Como monoaminas primarias alifáticas se prefirieron, por las razones citadas, asimismo las que tenían baja presión de vapor, tales como por ejemplo hexilamina y ciclohexilamina, trimetilciclohexilamina, 2-etilhexilamina, dodecilamina, octadecilamina o mezclas de aminas, que se derivan de mezclas de ácidos grasos naturales, tales como amina de grasa
10 de coco, o también aminas alifáticas sustituidas por arilo, tales como bencilamina.

Alcoholfenoles líquidos, que encuentran utilización en los agentes endurecedores de acuerdo con el invento tienen preferiblemente radicales alcoholilo con al menos seis átomos
15 de carbono, tales como por ejemplo hexilfenol, octilfenol, nonilfenol, dinonilfenol, dodecilfenol y compuestos similares.

Con proporciones más elevadas de monoamina a diamina o poliamina en los agentes endurecedores de acuerdo con el invento, las resinas epoxídicas endurecidas con estos agentes
20 se hacen cada vez más flexibles. Si al mismo tiempo se escoge el alcoholfenol dentro del margen cuantitativo superior, los productos totalmente endurecidos se hacen todavía más blandos.

Mediante utilización conjunta de diluyentes reactivos en el componentes de resina epoxídica se puede aumentar
25 aún más el alargamiento en la rotura.

Los agentes endurecedores que se han de utilizar de acuerdo con el invento en combinaciones con resinas epoxídicas pueden encontrar utilización especialmente para inserciones

empotradas flexibles de conexiones y terminales de cables, para el empotramiento sin tensiones de piezas constructivas electrónicas en resinas flexibles para útiles o también para recubrimientos y masas para juntas, eventualmente con adición de sustancias auxiliares y materiales de carga.

5 En los siguientes Ejemplos la resina epoxídica A es un difenilolpropanDIGLICIDILÉTER con un peso equivalente de epóxido de 190. La resina epoxídica B es un difenilolpropanDIGLICIDILÉTER modificado con 22% en peso de cresilglicidiléter.

EJEMPLO 1

10 50 partes en peso de una amina de grasa de coco (Dehymín DK), 50 partes en peso de trimetilhexametilendiamina (proporción de equivalentes 0,41 : 1) y 147 partes en peso de para-nonilfenol (75% en valencias referido a N) son mezcladas a la temperatura ambiente durante corto tiempo, iniciándose un
15 ligero desprendimiento de calor. A continuación se incorporan en la mezcla, con intensa agitación 51 partes en peso de difenilolpropanDIGLICIDILÉTER con un peso equivalente de epóxido de 190 y se le deja realizar la formación previa de aducto durante la noche. 104 partes en peso del aducto de acuerdo con
20 el invento preparado de este modo son mezcladas con 100 partes en peso de un difenilolpropanDIGLICIDILÉTER con un peso equivalente de epóxido de 190 (resina epoxídica A) y la mezcla es dejada endurecerse totalmente durante la noche en moldes de 4 mm. Las placas obtenidas son atemperadas al día siguiente durante
25 2 horas más a 120°C. El material moldeado de resina de

colada obtenido posee, de acuerdo con la norma DIN 16.946, hoja 1, una resistencia a la tracción de 404 kp/cm^2 con 12% de alargamiento en la rotura. La absorción de agua es de 6,6 mg (durante 24 horas a 24°C) o de 38 mg (puesta en ebullición durante 30 minutos).

5

Si el endurecimiento total se lleva a cabo en capa delgada (alrededor de 1-2 mm) a 20 hasta 23°C y con una humedad relativa del aire de 70% aproximadamente, se obtiene después de 48 horas un recubrimiento con superficie libre de pegajosidad y brillante.

10

EJEMPLO 2

38 partes en peso de amina de grasa de coco, 15,7 partes en peso de dipropilentriamina (proporción de hidrógenos amínicos 0,67:1) y 55 partes en peso de para-nonilfenol (45% en valencias referido a N) son mezcladas durante corto tiempo con desprendimiento de calor. A continuación se incorporan en la mezcla, con intensa agitación, 30 partes en peso de resina epóxídica A y se la somete durante la noche a la formación de aducto. 85 partes en peso del aducto de acuerdo con el invento obtenido de este modo son mezcladas con 100 partes en peso de resina epóxídica A y son endurecidas y ensayadas igual que en el Ejemplo 1.

15

20

25

El material moldeado de resina de colada obtenido de este modo manifiesta una resistencia a la tracción de 560 kp/cm^2 con un alargamiento en la rotura de 6,5%. La absorción de agua es de 8,4 o 41 mg.

Si el endurecimiento total se lleva a cabo en capa delgada (aproximadamente 1-2 mm) a 20 hasta 23°C y con una humedad relativa del aire de alrededor de 70%, después de 48 horas se obtiene un recubrimiento con superficie brillante y libre de pegajosidad.

EJEMPLO 3

75 partes en peso de bencilamina, 36 partes en peso de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano (proporción de equivalentes 2,33:1) y 147 partes en peso de para-nonilfenol (67% en valencias referido a N) son mezcladas con desprendimiento de calor. A continuación se incorporan en la mezcla 57 partes en peso de resina epoxídica A y se las somete durante la noche a la formación de aducto. 98 partes en peso del aducto de acuerdo con el invento obtenido de este modo son mezcladas con 100 partes en peso de resina epoxídica A y son endurecidas totalmente y ensayadas igual que en el Ejemplo 1.

El material moldeado de resina de colada obtenido manifiesta una resistencia a la tracción de 690 kp/cm² con un alargamiento en la rotura de 2,4%. La absorción de agua es de 6,0 o 36 mg respectivamente.

Si el endurecimiento total se lleva a cabo en capa delgada (1-2 mm) a 20 hasta 23°C y con una humedad relativa del aire de 70%, después de 48 horas se obtiene un recubrimiento con superficie brillante y libre de pegajosidad.

- N. O T A -

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5 1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 407.370 sobre procedimiento para preparación de materiales de moldeo de resinas epoxídicas, en que como compuesto amínico se utilizan productos de asociación a base de a) poliamidas alifáticas líquidas con tres a cinco átomos de hidrógeno amínicos; b) monoamidas primarias alifáticas y c) alcohilfenoles líquidos, en donde, referido a hidrógenos amínicos, se utilizan 0,3 a 3 equivalentes de monoamina por cada equivalente de poliamina y 0,25 a 1 equivalente de alcoholifenol por cada equivalente de nitrógeno amínico total, caracterizadas porque han sido sometidas a formación previa de aducto con cantidades correspondientes de resinas epoxídicas hasta 30% en valencias, preferiblemente 10 a 25% en valencias de los hidrógenos amínicos de todas las aminas.

10 15 2. MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 407.370, sobre PROCEDIMIENTO PARA PREPARACION DE MATERIALES DE MOLDEO DE RESINAS EPOXIDICAS:

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

Madrid, 4 de abril de 1973

CARLOS FERNÁNDEZ CARDELAS
K P

