



Int. Cl. C08K 11/08 G

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ENDURECEDORES LIQUIDOS PARA RESINAS EPOXIDICAS LIQUIDAS", a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A., residente en 33, Via Grazioli, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a nuevos endurecedores líquidos para resinas epoxídicas líquidas, a un procedimiento para su producción y a su empleo para el curado de resinas epoxídicas líquidas.

5. Es bien sabido que las resinas epoxídicas pueden transformarse en productos macromoleculares insolubles e infusibles con endurecedores o agentes de reticulación que pueden reaccionar con los grupos reactivos de las resinas. Ejemplos de endurecedores convencionales para resinas epoxídicas son los anhídridos carboxílicos cíclicos,
- 10.



las aminas y los ácidos Lewis o los catalizadores de Friedel-Crafts; véase Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4ª edición, vol. XIV/2 (1963), páginas 499 a 532. En la actualidad se utilizan aminas, particularmente poliaminas alifáticas y aromáticas, aductos epoxi-aminicos y poliaminas reactivas para el curado de resinas epoxídicas a temperaturas bajas, por ejemplo a la temperatura del ambiente.

5.

Las resinas epoxídicas y los endurecedores deben ser compatibles entre sí por lo que respecta a su reactividad para garantizar una cierta duración de la elaborabilidad de la mezcla reaccional después de completada. Las propiedades mecánicas y químicas de las resinas curadas dependen también de la naturaleza del endurecedor. Las resinas epoxídicas curadas con poliaminas aromáticas poseen superiores propiedades de resistencia mecánica y mayor estabilidad química que los productos curados obtenidos con poliaminas alifáticas. Por otra parte, las poliaminas aromáticas, al igual que los endurecedores de baja temperatura para resinas epoxídicas líquidas, tienen la desventaja de que, normalmente su estado es sólido a la temperatura ambiente y ofrecen una reactividad inferior, resultando de ello que la duración de la elaborabilidad de la mezcla reaccional es demasiado prolongada.

15.

20.

Las poliamidas alifáticas, en calidad de endurecimiento para resinas epoxídicas líquidas, tienen la ventaja de que, normalmente, su estado es líquido a la temperatura del ambiente y la duración de la elaborabilidad de las mezclas reaccionales se encuentra dentro de una gama deseada. Por consiguiente, las poliamidas alifáticas pueden mez-

25.

19 SE



clarse fácilmente, de forma homogénea, con resinas epoxídicas líquidas y proporcionan mezclas reactivas dotadas de elevada fluidez.

5. Un objeto del invento consiste en proporcionar endurecedores líquidos que puedan mezclarse fácilmente y de forma homogénea con resinas epoxídicas líquidas y el proporcionar a estas mezclas reactivas elevada fluidez y una duración de elaborabilidad comparable con la de resinas epoxídicas que contienen poliaminas alifáticas en calidad de endurecedores, pero que proporcionen productos curados con buenas propiedades mecánicas y estabilidad química, tales como las que se encuentran en los productos preparados con poliaminas aromáticas como endurecedores. Esta finalidad se logra con el invento.
- 10.

15. Así pues, el invento se refiere a endurecedores líquidos para resinas epoxídicas líquidas que comprenden los productos de condensación, a elevada temperatura, de una poliamina aromática con, por lo menos, un compuesto hidroxílico elegido del grupo constituido por los polialquilenglicoles, los alcoholes furánicos y sus polímeros y con, por lo menos, un compuesto ácido elegido del grupo constituido por los fenoles o los ácidos carboxílicos, caracterizado porque éstos se preparan haciendo reaccionar una mezcla de una poliamina aromática que contenga grupos amínicos primarios y, por lo menos, un compuesto hidroxílico del grupo de los polialquilenglicoles, alcoholes furánicos y sus polímeros, durante un período de tiempo comprendido entre unos 60 y 120 minutos, de preferencia entre unos 90 y 120 minutos, a temperaturas comprendidas entre unos 90 y 130°C
- 20.
- 25.

19 SET 1979



- (estando comprendida la relación entre grupos amínicos primarios y grupos hidroxílicos entre alrededor de 4:1 y 7:1, de preferencia entre alrededor de 5:1 y 6:1) y haciendo reaccionar el producto resultante con, por lo menos, un compuesto ácido del grupo de los fenoles y los ácidos carboxílicos durante 1 a 5 horas, aproximadamente, a temperaturas comprendidas entre 70 y 170°C, aproximadamente, (estando comprendida la relación entre grupos amínicos primarios de la amina aromática utilizada y grupos hidroxílicos fenólicos y/o grupos carboxílicos entre 1:1 y 3:1, aproximadamente, de preferencia entre 1,5:1 y 2:1 aproximadamente).

El invento se refiere, asimismo, a un procedimiento para la producción de los endurecedores líquidos, que se caracteriza porque

15. a) se calienta una mezcla de una poliamina aromática, conteniendo grupos amínicos primarios y, por lo menos, un compuesto hidroxílico elegido del grupo constituido por polialquilenglicoles, alcoholes furánicos y sus polímeros, durante 60 a 120 minutos, aproximadamente, de preferencia durante 90 a 120 minutos, a temperaturas de 90 a 130°C, aproximadamente, siendo la relación entre grupos amínicos primarios y grupos hidroxílicos de 4:1 a 7:1, aproximadamente, de preferencia de 5:1 a 6:1, aproximadamente,
20. y
25. b) se calienta el producto obtenido según (a) con, por lo menos, un compuesto ácido elegido del grupo constituido por fenoles y ácidos carboxílicos durante 1 a 5 horas, aproximadamente, a temperaturas con



19 SET. 1973

5. preñidas entre 70 y 170°C, aproximadamente, siendo la relación entre gruposamínicos primarios de la poliamina aromática utilizada en (a) y grupos hidroxílicos fenólicos y/o grupos carboxílicos de 1:1 a 3:1, aproximadamente, de preferencia de 1,5:1 a 2:1, aproximadamente.

10. Los endurecedores del invento pueden utilizarse para el curado de resinas epoxídicas líquidas a temperaturas de 20 a 25°C o inferiores. La mezcla del endurecedor líquido del invento y la resina epoxídica líquida tienen una elevada fluidez y presenta la duración de la elaborabilidad comprendida dentro de la gama deseada.

15. Las poliaminas aromáticas utilizadas son, de preferencia, compuestos que tienen la fórmula general  $X(NH_2)_n$  o  $(H_2N)_mX-R-X(NH_2)_m$ , donde X es un radical aromático, de preferencia un grupo fenílico o bifenílico, R es un grupo alquilénico con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo sulfónico, de preferencia un grupo metilénico, n es un número entero con un valor de 2 a 4, y m es un número entero con un valor de 1 a 3. Ejemplos específicos de poliaminas aromáticas utilizadas de conformidad con el invento son o-, m- y p-fenilendiamina, p,p'-metilendianilina, p,p'-diaminodifenilsulfona, triaminobenceno, 2,4-diaminotolueno y 3,3'-diaminobifenilo.

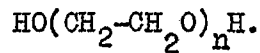
25. Ejemplos específicos de alcoholes furánicos o de sus polímeros que pueden utilizarse en el procedimiento del invento son alcohol furfurílico, alcohol tetrahydrofurfurílico y aún resinas curables de alcohol furfurílico con un peso molecular de 200 a 3000, aproximadamente, que pueden prepararse por condensación de alcohol furfurílico en

19 SET 1974

presencia de un ácido; véase Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4ª edición, Vol. XIV/2 (1963), páginas 633 a 636.

5. Los polialquilenglicoles utilizados en el procedimiento del invento son, de preferencia compuestos con un peso molecular comprendido entre 150 y 1500 aproximadamente. Ejemplos específicos de estos polialquilenglicoles son los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, y poli(etilen-propil)glicoles.

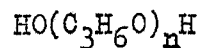
10. Los polietilenglicoles tienen la fórmula general



Estos polietilenglicoles se preparan mediante la adición de óxido de etileno a agua, etilenglicol o dietilenglicol, en presencia de pequeñas cantidades de hidróxido sódico en calidad de catalizador.

15.

Los polipropilenglicoles tienen la fórmula general

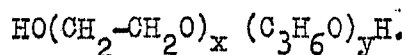


Estos compuestos se preparan mediante la adición de óxido de propileno a agua, propilenglicol o dipropilenglicol, en presencia de hidróxido sódico en calidad de catalizador.

20.

Los poli(etilen-propilen)glicoles tienen la fórmula general

25.



Estos polietilen-polipropilenglicoles mezclados se preparan de igual modo que los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles a partir de óxido de etileno y óxido de propileno.



5. Asimismo, pueden utilizarse en el procedimiento del invento en calidad de polialquilenglicoles los éteres monoalquílicos respectivos de los poli(etilen-propilen) glicoles, derivándose, de preferencia, el radical alquílico de un radical con 1 a 4, aproximadamente, átomos de carbono.

10. Los fenoles monofuncionales o polifuncionales puede utilizarse como compuestos fenólicos en el procedimiento del invento. Ejemplos específicos de estos fenoles son el fenol y sus derivados substituidos en cualquier posición del anillo bencénico, tales como el orto-, meta y para-clorofenol y el orto-, meta- y para-nitrofenol.

15. Los ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos pueden utilizarse como ácidos carboxílicos en el procedimiento del invento. Ejemplos específicos de estos ácidos carboxílicos son el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido benzoico y el ácido salicílico.

20. En el procedimiento del invento es importante que la relación entre los grupos amínicos primarios de la poliamina aromática utilizada y los grupos hidroxílicos del compuesto hidroxílico de la etapa (a) sea de 4:1 a 7:1, aproximadamente. Se obtienen resultados muy buenos con una relación de 5:1 a 6:1.

25. La etapa (b) del procedimiento del invento se efectúa durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 5 horas a una temperatura de 70 a 170°C aproximadamente. En esta etapa es importante que la relación entre los grupos amínicos primarios de la poliamina aromática utilizada en la etapa (a) y los grupos hidroxílicos fenólicos

19 SET.



y/o los grupos carboxílicos sea de 1:1 a 3:1, aproximadamente. Los mejores resultados se obtienen cuando la relación está comprendida entre 1,5:1 y 2:1.

5. El procedimiento del invento proporciona endurecedores que son líquidos a la temperatura del ambiente y que poseen las propiedades generales siguientes :

Aspecto : Limpido

Viscosidad a 25°C : 500 a 5000 centipoises

Color Gardner : 10 a 18

10. Densidad a 25°C : 1,1 a 1,3 g/cm<sup>2</sup>

Duración de la elaborabilidad

a 25° en una mezcla con resi-

na epoxídica líquida : 20 minutos a 8 horas.

15. Los endurecedores del invento tienen la ventaja de que no son higroscópicos ni tóxicos. Estos pueden curar resinas epoxídicas líquidas a la temperatura del ambiente (20 a 25°C) o aún inferiores, por ejemplo a temperaturas bajas de hasta -5°C. Los endurecedores del invento pueden mezclarse fácilmente y de forma homogénea con las resinas epoxídicas líquidas. Se obtienen reactivos, o sea mezclas curables dotadas de elevada fluidez. Los endurecedores del invento producen la total reticulación de las resinas epoxídicas líquidas aún bajo condiciones no usuales, por ejemplo bajo agua.

25. Para el curado de las resinas epoxídicas líquidas los endurecedores del invento se utilizan en cantidades comprendidas entre 20 a 60% en peso, aproximadamente, basado en la resina epoxídica líquida.

En la presente descripción, por resinas epoxídi-



- cas líquidas se entienden los productos de condensación de una halohidrina y un fenol polifuncional que sean líquidos a la temperatura del ambiente y que posean un peso de epóxido equivalente de 110 a 250. Ejemplos de fenoles polifuncionales apropiados son el bisfenol, resorcinol pirocatecol, hidroquinona y metilresorcinol. En calidad de halohidrina se prefiere la epiclorohidrina. Una clase particularmente útil de resinas epoxídicas líquidas que puede curarse de forma satisfactoria con los endurecedores líquidos del invento son los productos de reacción de bisfenol A, como el 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano, con epiclorhidrina en exceso y en presencia de una base inorgánica. Es bien conocido que la reacción del bisfenol A con epiclorhidrina, en una relación molar de 1:10, aproximadamente, en presencia de unos 2 moles de hidróxido sódico por mol de bisfenol, proporciona resinas epoxídicas con un peso de epóxido equivalente de 180 a 200, aproximadamente. Estas resinas epoxídicas pueden mezclarse con los endurecedores del invento. Se obtienen composiciones que pueden curarse a bajas temperaturas y que poseen las propiedades siguientes :
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

Duración de la elabora -  
bilidad : de 20 minutos a 8 horas.  
Viscosidad a 25° C : 2000 a 9000 centipoisos.

La duración de la elaborabilidad de las resinas epoxídicas que contienen endurecedores tiene la misma magnitud que la de resinas epoxídicas líquidas que contienen, en calidad de endurecedores, poliaminas alifáticas.

- 25.

Por último, el curado de las resinas epoxídicas líquidas con los endurecedores del invento proporciona pro



ductos con propiedades mecánicas muy buenas y elevada resistencia química.

La ilustración del invento se amplia por medio de los ejemplos no limitativos que siguen.

5.

EJEMPLO 1

Se introducen en un matraz, equipado con agitador condensador de reflujo y termómetro, calentado a unos 115° C, 520 partes en peso de p,p'-metilendianilina. Se adicionan, durante un período de 1 hora, aproximadamente, 110 partes en peso de alcohol furfurfílico. Luego se calienta la

10.

mezcla durante 30 minutos más a 115° C, aproximadamente. A continuación se adicionan, durante un período de unos 10 minutos, 370 partes en peso de fenol. En el intervalo de

15.

unas 2 horas se eleva la temperatura de la mezcla de forma gradual, hasta unos 170°C. Se mantiene esta temperatura durante unas 3 horas y media. Luego se enfría la mezcla reaccional a 50-70°C y se descarga.

El producto ofrece las propiedades siguientes :

20.

- Aspecto : líquido límpido
- Viscosidad a 25°C: 1100 centipoises
- Color Gardner 18, aproximadamente
- Densidad a 25° C: 1,147 g/cm<sup>2</sup>

25.

Se mezclan 55 partes en peso del endurecedor obtenido con 100 partes en peso de una resina epoxídica líquida. La resina epoxídica se preparó por reacción de bisfenol A con epiclorhidrina en exceso y en presencia de una base inorgánica. Esta tiene las propiedades siguientes :

- Peso de epóxido equivalente : 180 a 190
- Viscosidad a 25° C : 9000 a 14000 centepoises

La resina epoxídica que contiene el endurecedor presenta las propiedades siguientes :

- Duración de la elaborabilidad  
a 25° C : 110 minutos
5. Tiempo transcurrido para el  
completo curado a la temperatura del ambiente : de 5 a 7 días.

EJEMPLO 2

- Se introducen en un matraz, equipado con agitador, condensador de reflujo y termómetro, calentado a 120° C, 500 partes en peso de p,p'-metilendianilina. Se adicionan, durante un período de unas 2 horas, 130 partes en peso de tetrahydro-2-furanmetanol. Luego se adicionan, durante un período de unos 10 minutos, 250 partes en peso de fenol y 120 partes en peso de p-clorofenol. A continuación se calienta la mezcla hasta unos 170° C durante 2 horas. Se prosigue el calentamiento de la mezcla durante 5 horas más y luego se enfría a 50-70° C y se descarga. El endurecedor obtenido tiene las propiedades siguientes :
- 10.
- 15.

20. Aspecto : líquido límpido  
Viscosidad a 25° C : 550 centipoises  
Color Gardner : 18 aproximadamente  
Densidad a 25° C : 1,108 g/cm<sup>3</sup>

- Se mezclan 100 partes en peso de la resina epoxídica líquida, utilizada en el ejemplo 1, con 55 partes en peso del endurecedor. Se obtiene una composición roaccional que tiene las propiedades siguientes :
- 25.

- Duración de la elaborabilidad  
a 25° C : 30 minutos

19



Tiempo transcurrido para el curado completo a la temperatura del ambiente : 3 a 7 días.

EJEMPLO 3

- 5. Se introducen en un matraz, equipado con agitador, condensador de reflujo y termómetro, calentado a 115°C 600 partes en peso de m-fenilendiamina. Se adicionan, durante un período de 10 minutos, 150 partes en peso de una resina de alcohol furfurílico dotada de una viscosidad de unos 3000 centipoises, y se calienta la mezcla a 115°C durante 1 hora. Se adicionan luego 250 partes en peso de 2,4-dicloro-fenol, durante 5 minutos, y se eleva la temperatura, durante 1 hora, hasta 150°C. A continuación se calienta la mezcla a esta temperatura durante 2 horas y media más,
- 15. luego se enfría a 50-70°C y se descarga. Se obtiene un endurecedor dotado de las propiedades siguientes :

Aspecto : líquido límpido  
 Viscosidad a 25°C 640 centipoises  
 Densidad a 25°C 1,112 g/cm<sup>3</sup>

- 20. Se mezclan 100 partes en peso de la resina epoxídica líquida utilizada en el ejemplo 1 con 25 partes en peso del endurecedor. La composición reaccional resultante tiene las propiedades siguientes :

Duración de la elaborabilidad

- 25. a 25°C: 25 minutos

Tiempo transcurrido para el curado completo a la temperatura del ambiente : de 3 a 7 días

EJEMPLO 4



Se introducen en un matraz, equipado con agitador, condensador de reflujo y termómetro, calentado a 115°C, 500 partes en peso de p,p'-metilendianilina. Se adicionan durante un período de 1 hora, 100 partes en peso de alcohol furfurílico y se calienta la mezcla durante 30 minutos más a 115°C. Luego se adiciona, durante 30 minutos, 300 partes en peso de dipropilenglicol y se calienta la mezcla durante una hora y media más a 115°C, enfriándose luego hasta 70°C. A continuación se adicionan 100 partes en peso de ácido salicílico durante unos 15 minutos. Se calienta la mezcla durante otra hora a 70°C y luego se descarga. El endurecedor presenta las propiedades siguientes :

Aspecto : líquido límpido  
Viscosidad a 25°C : 1200 centipoises  
Color Gardner : 18 aproximadamente  
Densidad a 25°C : 1,021 g/cm<sup>3</sup>

Se mezclan 100 partes en peso de la resina epoxídica líquida con 55 partes en peso del endurecedor. La composición reaccional presenta las propiedades siguientes :

Duración de la elaborabilidad  
a 25°C : 50 minutos  
Tiempo transcurrido para el curado completo a la temperatura del ambiente : de 3 a 7 días.

La tabla I muestra las propiedades de los productos curados a partir de las composiciones reaccionales preparadas de conformidad con los ejemplos 1 a 4. Las muestras se curaron durante 24 horas a la temperatura del ambiente y durante 6 horas a 90°C.



TABLA I

Propiedades	Norma de la prueba	Ejemplos			
		1	2	3	4
Resistencia a la tracción Kg/cm <sup>2</sup>	UNI 4280	581	586	590	508
5. Resistencia a la flexión kg/cm <sup>2</sup>	UNI 4274	1136	1100	880	1126
Módulo de flexión kg/cm <sup>2</sup>	UNI 4275	34.5 10 <sup>3</sup>	28.7 10 <sup>3</sup>	26.8 10 <sup>3</sup>	29.3 10 <sup>3</sup>
Temperatura de distorsión por calor, °C	DIN 53462	66	65	60	57,5
10. Absorción de agua, % en peso	ASTM D-570	0,21	0,19	0,21	0,32
Dureza Shore D	DIN 53505	84	84	82	83

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 29429-A/72 del 20 de septiembre de 1972.

1.- Procedimiento para la producción de endurecedores líquidos para resinas epoxídicas líquidas, caracterizado porque

20. (a) se calienta una mezcla de una poliamina aromática, conteniendo grupos amínicos primarios y, por lo menos, un compuesto hidroxílico ologido del grupo constituido por polialquilenglicoles, alcoholes furánicos y sus polímeros, durante 6 a 120 minutos, aproximadamente,

25. de preferencia durante 90 a 120 minutos, a temperaturas de 90 a 130°C, aproximadamente, siendo la relación entre grupos amínicos primarios y grupos hidroxílicos de 4:1 a 7:1, aproximadamente, de pre-

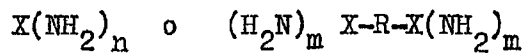
A



- ferencia de 5:1 a 6:1, aproximadamente, y
5. (b) se calienta el producto obtenido según (a) con, por lo menos, un compuesto ácido elegido del grupo constituido por fenoles y ácidos carboxílicos durante 1 a 5 horas, aproximadamente, a temperaturas comprendidas entre 70 y 170°C, aproximadamente, siendo la relación entre grupos amínicos primarios de la poliamina aromática utilizada en (a) y grupos hidroxílicos fenólicos y/o grupos carboxílicos de 1:1 a 3:1, aproximadamente, de preferencia de 1,5:1 a 2:1, aproximadamente.
- 10.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, en calidad de poliamina aromática, un compuesto que tiene la fórmula general

15.



en la que

- X es un radical aromático, de preferencia un grupo fenílico o bifenílico,
20. R es un grupo alquilénico con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo sulfónico, de preferencia un grupo metilénico,
- n es un número entero con un valor de 2 a 4, y
- m es un número entero con un valor de 1 a 3.

25. 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, como el compuesto hidroxílico, alcohol furfurílico, alcohol tetrahidrofurfurílico o aún una resina curable de alcohol furfurílico con un peso molecular de 200 a 3000, aproximada-

19 SE



mente.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, como el polialquilenglicol, un polietilenglicol, un polipropilenglicol o  
5. un poli(etilen-propilen)glicol con un peso molecular de 150 a 1500, aproximadamente.

5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, como el polialquilenglicol, un éter monoalquílico de poli(etilen-propilen)  
10. glicol con un peso molecular de 150 a 1500, aproximadamente, y conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquílico de la parte del éter alquílico.

6.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, como el compuesto fenólico, o-clorofenol-, m-clorofenol, p-clorofenol,  
15. 2,4-diclorofenol, o-nitrofenol, m-nitrofenol o p-nitrofenol.

7.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, como el ácido carboxílico, ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico o  
20. ácido salicílico.

8.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las resinas epoxídicas líquidas se curan en presencia del 20 al 60% en peso, aproximadamente, basado en la resina epoxídica líquida,  
25. de los citados endurecedores.

9.- Procedimiento para la producción de endurecedores líquidos para resinas epoxídicas líquidas.

Según se describe y reivindica en la presente me-

19 S



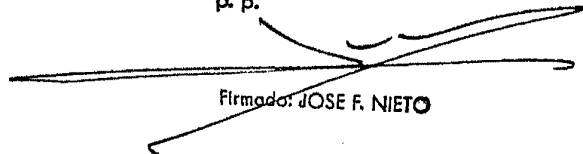
moria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 19 SEI 1973

p.a.

JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JOSE F. NIETO

MLA.

*M/*