



425.669

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 032-Sp.

CO8L

# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER MEZCLAS DE RESINAS DE EPOXIDO DE POLIEPOXIDOS.

=====

*Solicitante.* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención tiene por cometido, utilizando catalizadores para masas de resina de epóxido que, por una parte, a temperatura ambiente tengan una duración de uso de varios días y, por otra parte, a temperatura más elevada den un tiempo de endurecimiento de pocos minutos, un



procedimiento para endurecer mezclas de resinas de epóxido de poliepóxidos. Tales catalizadores latentes han de mostrar, además, la capacidad de evitar la sedimentación de los materiales de carga empleados generalmente al mismo tiempo, tales como harina de cuarzo.

Según el actual estado de la técnica este cometido no se puede solucionar. Si bien se conocen los productos de adición de trifluoruro de boro-amina como catalizadores latentes, esta clase de compuestos tienen dos considerables desventajas. En primer lugar, estas sustancias catalizan principalmente la reacción de eteración de las resinas epóxido. Por esta razón no se pueden emplear endurecedores de anhídrido de ácido como sería deseable para lograr propiedades óptimas en los compuestos moldeables y para reducir la viscosidad de las masas de resina epóxido líquidas. En segundo lugar no evitan la sedimentación de la harina de cuarzo.

Los catalizadores empleados generalmente como aceleradores para las mezclas de poliepóxidos-anhídrido de ácido son aminas terciarias, tales como, por ejemplo, dimetilbencilamina ó tris-(dimetilaminometil)-fenol. Si bien permiten los tiempos de endurecimiento más breves deseados a temperaturas más elevadas, sin embargo, a temperatura ambiente son también tan activos, que la duración de utilización queda limitada a pocas horas debido al aumento de la viscosidad.

Las desventajas descritas se evitan si, según la presente invención, como catalizadores se emplean mezclas de compuestos de zinc y aminas que contienen como mínimo un resto estearílico enlazado con el nitrógeno. Estos catalizadores dan la larga duración de uso deseada de varios días a temperatura ambiente, evitan o retrasan grandemente la sedimentación



de la harina de cuarzo y permiten los mismos tiempos breves de endurecimiento a temperatura más elevada como las aminas terciarias usuales arriba mencionadas.

5 El valor del modo de trabajo de la presente invención consiste en una considerable simplificación y racionalización de la tecnología de las resinas de colada. La larga duración de uso de las masas de resina epóxido hace innecesaria la utilización de costosas instalaciones de elaboración de resinas de colada, propensas averías, con mezcladores  
10 de carga o de paso. Más bien se pueden cubrir las necesidades en masas de resina de colada para uno o varios días mediante un solo proceso de mezcla. Los errores de mezcla quedan por lo tanto prácticamente eliminados y se ahorran tiempos de trabajo. Con especial ventaja se pueden emplear las masas de resina de colada reivindicadas para la elaboración de coladas  
15 de inyección según la publicación alemana DOS 2,017.506.

El objeto de la invención es, por lo tanto un procedimiento para endurecer una mezcla de resina de epóxido de poliepoxydos con más de un grupo epóxido por molécula, uno o  
20 varios anhídridos de ácido carboxílico cíclicos, en caso dado flexibilizadores, materiales de carga y colorantes, así como catalizadores, bajo calor, caracterizado porque los componentes arriba mencionados se calientan con una mezcla de catalizador de un compuesto de zinc y una amina que contiene como  
25 mínimo un resto estearílico enlazado con el nitrógeno, a temperaturas de 60-250°C e interrumpiéndose el calentamiento en caso dado en un momento arbitrario mediante enfriamiento a temperatura ambiente y realizando el endurecimiento definitivo mediante un nuevo calentamiento a una temperatura de 60-250°C.

30 Como compuestos de zinc se pueden emplear las sales



usuales, tales como cloruro de zinc, sulfato de zinc, estearato de zinc, naftenato de zinc y octoato de zinc. También se pueden emplear los naftenatos de zinc y octoatos de zinc obtenibles en el mercado como productos líquidos.

5                    Como aminas se pueden emplear aquellas que como mínimo contienen un resto de estearilo enlazado con el nitrógeno. Especialmente sean mencionadas: Estearilamina, N-monoalquilestearylamina, N-dialquilestearylamina, en cada caso con 1 - 22 átomos de carbono, preferentemente 1 - 18 átomos de carbono en  
10                    el resto alquilo, N-monoarilestearylamina, N-diarilestearylamina (arilo = fenilo o naftilo o fenilo o naftilo sustituidos por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi), N-diestearilamina, N-alquildiestearilamina, N-arildiestearilamina, teniendo alquilo y  
15                    arilo el mismo significado como antes indicado, triestearylamina. Preferentemente se emplean estearilamina, N-metildestearylamina, diestearylamina, N-metildiestearilamina, triestearylamina.

También se pueden emplear mezclas de varios compuestos de zinc y varias de las aminas antes mencionadas.

20                    La proporción cuantitativa entre partes en peso de compuesto de zinc y partes en peso de amina en la mezcla puede ser de 1:20 a 20:1 preferentemente 1:5 a 10:1. La cantidad de adición de la mezcla, calculado por 100 partes en peso de poliepóxido puede ascender entre 0,01 y 20 partes en peso,  
25                    preferentemente entre 0,1 y 10 partes en peso.

Como poliepóxidos se denominan aquí aquellos compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos que en promedio contienen más de un grupo epóxido por molécula.

30                    Los compuestos poliepóxido a emplear pueden ser



5 poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, por ejemplo, de pirocatequina, resorcina, hidroquinona, de 4,4'-dihidroxidifenilmetano, de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, de 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano, de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano, de 4,4'-dihidroxidifenilo, de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, de tris-(4-hidroxifenil)-metano, de los productos de cloración y de bromación de los difenoles antes mencionados, de novolacas (es decir, de los productos de reacción de fenoles mono-  
10 o polivalentes con aldehidos, especialmente formaldehido, en presencia de catalizadores ácidos), de difenoles que se obtienen por esterificación de 2 moles de la sal sódica de un ácido oxicarboxílico aromático con un mol de un dihalogenoalcano o dihalógenodialquiléter (véase la patente británica 1 017 612),  
15 de polifenoles que se obtienen por condensación de fenoles y halogenoparafinas de cadena larga que contienen como mínimo 2 átomos de halógeno (véase la patente británica 1 024 288). Además sean mencionados los compuestos poliepóxido a base de aminas aromáticas y epiclorohidrina, por ejemplo, N-di-(2,3-epoxipropil)-anilina, N,N-dimetil-N,N'-diepoxipropil-4,4'-diamino-difenilmetano, N,N'-tetraepoxipropil-4,4'-diaminodifenilmetano, N-diepoxipropil-4-amino-fenilglicidéter (véase las patentes británicas Nos. 772.830 y 816.923).

25 Además entran en consideración: los glicidilésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos polivalentes, por ejemplo, ftalato de diglicidilo, adipato de diglicidilo y glicidilésteres de productos de reacción de 1 mol de un anhídrido de ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático y 1/2 mol de un diol, o bien 1/n moles de un  
30 poliol con n grupos hidroxilo o hexahidroftalato de diglicidilo



que, en caso dado, pueden estar sustituidos por grupos metilo.

Asimismo se pueden emplear los glicidiléteres de alcoholes polivalentes, por ejemplo, de 1,4-butandiol, 1,4-butendiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita y polietilenglicoles. También son de interés el triglicidilisocianurato, N,N'-diepoxipropiloxamida poliglicidiltioéteres de tioles polivalentes, tales como por ejemplo de bismercaptometilbenceno, diglicidil-trimetilentrisulfona, poliglicidiléteres a base de hidantoinas.

Finalmente sean mencionados los productos de epoxidación de compuestos varias veces insaturados, tales como aceites vegetales y sus productos de transformación, los productos de epoxidación de di- y poliolefinas, tales como butadieno, vinilciclohexeno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5,9-diclododecatrieno, los polímeros y copolímeros que aún contienen enlaces dobles epoxidables, por ejemplo, a base de polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de butadieno-estireno, divinilbenceno, dicitlopentadieno, poliésteres insaturados, además los productos de epoxidación de olefinas que se obtienen por adición según Diels-Alder y a continuación se transformaron por epoxidación con percompuestos en poliepóxidos, o de compuestos que contienen enlazados dos anillos ciclopenteno o ciclohexeno a través de grupos de átomos de puente o átomo de puente. Además sean mencionados los polímeros de monoepóxidos insaturados, por ejemplo, de metacrilato de glicidilo o alilglicidiléter.

Preferentemente se emplean para el procedimiento de la presente invención los siguientes compuestos poliepóxido o sus mezclas: poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, especialmente de bisfenol A; compuestos poliepóxido a base de ami-



5 nas aromáticas, especialmente bis-(N-epoxipropil)-anilina, N,N'-dimetil-N,N'-diepoxipropil-4,4'-diamino-difenilmetano y N-diepoxi-propil-4-amino-fenilglicidiléter; poliglicidiléster de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, especialmente hexahidroftalato de diglicidilo y poliepóxidos del producto de reacción de n moles de anhídrido hexahidroftálico y 1 mol de un poliol con n grupos de hidroxilo (n = número entero de 2-6), especialmente de 3 moles de anhídrido hexahidroftálico y un mol de 1,1,1-trimetilolpropano.

10 Preferentemente se emplean ulteriores poliepóxidos líquidos o diepóxidos de baja viscosidad tales como bis-(N-epoxipropil)-anilina o vinilciclohexendiepóxido para reducir más aún la viscosidad de los poliepóxidos ya líquidos o también para transformar los poliepóxidos sólidos en mezclas líquidas.

15 Como anhídridos de ácido son adecuados todos los anhídridos usuales de los ácidos di- y policarboxílicos. Preferentemente se emplean los anhídridos de ácidos dicarboxílicos líquidos o de fácil fusión, tales como, por ejemplo, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexanhidroftálico, anhídrido metil-endometilen-tetrahidroftálico anhídrido metil-endoletilen-tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico de estos dos últimos son especialmente adecuadas las mezclas de isómeros.

25 El endurecimiento se efectúa mezclando los poliepóxidos con los endurecedores líquidos de la presente invención y en caso dado ulteriores aditivos y calentando a temperaturas más elevadas.

30 La proporción de mezcla se selecciona convenientemente de manera que por un grupo epóxido corresponda aproxi-



madamente un grupo anhídrido; según las propiedades deseadas en los productos de poliadición se puede emplear también más o menos anhídrido (aproximadamente 0,1 - 2 moles de grupos anhídrido por grupo epóxido).

5 También es posible adicionar otros anhídridos carbó-  
xilicos u otros endurecedores.

El endurecimiento se puede realizar a temperaturas de unos 60°C a 250°C preferentemente a 80°C a 180°C.

10 El endurecimiento se puede interrumpir también en  
un momento arbitrario mediante enfriamiento, por ejemplo, a  
temperatura ambiente, y ser continuado en cualquier momento  
ulterior. Convenientemente se selecciona el momento de la in-  
terrupción de la reacción de manera que la mezcla obtenida al  
enfriar, por ejemplo a temperatura ambiente, esté presente en  
15 el estado B, es decir, que sea sólida y al volver a calentar  
ulteriormente a la temperatura del endurecimiento final vuel-  
va a ser líquida o bien deformable bajo presión. El empleo de  
este procedimiento mencionado en último lugar es especialmente  
20 ventajoso cuando como campo de aplicación entran en considera-  
ción materiales prensados en forma de capas, masas de prensado  
o masas de recubrimiento, por ejemplo, según el procedimiento  
de sinterización arremolinada.

A las masas de resina de poliepóxido se le pueden  
agregar materiales de carga, tales como harinas de cuarzo, cre-  
25 ta, óxido de aluminio, pigmentos, tales como dióxido de tita-  
nio, óxido de hierro, pigmentos orgánicos tales como pigmen-  
tos de ftalocianina, flexibilizadores tales como poliglicoles,  
poliéterglicoles, poliésteres con grupos hidroxilo y/o carbo-  
xilo en posición final, polisulfuros, colorantes solubles, ma-  
30 teriales de refuerzo, tales como por ejemplo fibras de vidrio,



tejidos o plastificantes, así como mezclas de los aditivos anteriormente mencionados para influenciar así las propiedades de los productos endurecidos.

EJEMPLO 1

5                   100 partes en peso de hexahidroftalato de diglicidilo con un peso equivalente de epóxido de 170 se mezclan con 100 partes en peso de anhídrido metilhexahidroftálico con un peso equivalente de anhídrido de 168, 4 partes en peso de una mezcla de 100 partes en peso de estearilamina y 100 partes en peso de octoato de zinc, así como 300 partes en peso de harina de cuarzo.

10                   Inmediatamente después de la mezcla, la viscosidad asciende a 4.520 cP. Después de reposar durante 24 horas a 22°C ha aumentado la viscosidad de la mezcla inessentialmente a 5.100 cP y después de reposar durante 48 horas a 6.230 cP. La masa de resina de epóxido es, después de este tiempo, totalmente elaborable. No se ha sedimentado ninguna harina de cuarzo.

15                   Después de introducir en un molde calentada a 150°C endurece la masa en 5 minutos a un material sintético sólido en el que se determinaron las siguientes propiedades:  
20                   Resistencia a la flexión: 1.300 kp/cm<sup>2</sup> según DIN 53 452  
Resistencia al impacto: 11 kp.cm/cm<sup>2</sup> según DIN 53 453  
Grado de Martens: 110°C según DIN 53 458.

25                   Si en lugar de la mezcla de catalizador se emplea la misma cantidad de dimetilbencilamina, la viscosidad de masa de resina de colada, ya después de reposar durante 48 horas, ha aumentado a una viscosidad de más de 20.000 cP y por lo tanto ya no es elaborable.



EJEMPLO 2

100 partes en peso de bis-(2,3-epoxipropil)-anilina con un peso equivalente de epóxido de 120 se mezclan con 140 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico con un peso equi-  
5 valente de anhídrido de 154, 2,5 partes en peso de una mezcla de 100 partes en peso de metilestearilamina y 400 partes en peso de naftenato de zinc, 370 partes en peso de harina de cuarzo y 10 partes en peso de marrón de óxido de hierro.

Inmediatamente después de la mezcla asciende la viscosidad a 3,200 cP. Después de reposar durante 24 horas a 22°C  
10 ha aumentado la viscosidad a 3,530 y después de 48 horas a 4060 cP. La masa de resina epóxido es, después de este periodo de tiempo, totalmente elaborable. No se ha sedimentado ninguna harina de cuarzo.

15 Después de introducir en un molde calentado a 150°C endurece la masa en 5 minutos a un material sintético sólido que tiene las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión: 1.050 kp/cm<sup>2</sup>

Resistencia al impacto: 7,5 kp.cm/cm<sup>2</sup>

20 Grado de Martens: 128°C.

Empleando, en lugar de la mezcla de catalizador arriba mencionada, la misma cantidad de tris-(dimetilaminometil)-fenol la viscosidad de la masa de resina epóxido ha aumen  
tado después de reposar durante 48 horas a una viscosidad de  
25 más de 20.000 cP y por lo tanto no es elaborable.

EJEMPLO 3

100 partes en peso del diglicidiléter de 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano con un peso equivalente de epóxido de 182 se mezclan con 80 partes en peso de una mezcla de isó-  
30 meros de anhídrido tetrahidroftálico con un peso equivalente



de anhídrido de 162, 25 partes en peso de un polipropilenglicol con un peso molecular de 2.000, 3 partes en peso de una mezcla de 100 partes en peso de metildiestearilamina y 200 partes en peso de estearato de zinc y 150 partes en peso de harina de cuarzo.

5

Directamente después de la mezcla asciende la viscosidad a 6.500 cP a 22°C. Después de reposar durante 24 horas la viscosidad ha ascendido a 7.200 cP y después de 48 horas a 8.100 cP No se ha sedimentado harina de cuarzo y la mezcla es después de este tiempo totalmente elaborable.

10

Después de introducir en un molde calentado a 150°C endurece la masa a un material sintético sólido de las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión 1.350 kp/cm<sup>2</sup>

15

Resistencia al impacto 13 kp.cm/cm<sup>2</sup>

Gradó según Martens 95°C

Empleando en lugar de la mezcla de catalizador arriba mencionada la misma cantidad de hexahidrodimetilanilina la viscosidad de la masa de resina de epóxido ha aumentado después de reposar durante 4 horas a una viscosidad superior a 20.000 cP y por lo tanto no es ya elaborable.

20

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 23 21 004.0 de 26 de abril de 1.973; accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios

25

30



Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-  
ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA ENDURE-  
CER MEZCLAS DE RESINAS DE EPOXIDO DE POLIEPOXIDOS, caracte-  
5 rizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para endurecer mezclas de resinas de epóxido de poliepóxidos, con más de un grupo epóxido por molécula, uno o varios anhídridos de ácido dicarboxílico ci-  
clicos y en caso dado flexibilizadores, materiales de carga  
10 y colorantes así como catalizadores, bajo calor, caracterizado porque los componentes arriba mencionados se calientan con una mezcla de catalizador de un compuesto de zinc y una amina que contiene como mínimo un resto estearílico enlazado con el nitrógeno, a temperaturas de 60-250°C e interrumpiéndose el  
15 calentamiento en caso dado en un momento arbitrario mediante enfriamiento a temperatura ambiente y realizando el endurecimiento definitivo mediante un nuevo calentamiento a una temperatura de 60-250°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador contiene el compuesto de zinc y la amina en una proporción en peso de 1:20 a 20:1.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de resina epóxido contiene 0,01 a 20 partes en peso de la mezcla de catalizador referido a  
25 100 partes en peso de poliepóxido.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de catalizador como compuestos de zinc contiene naftenatos de zinc o octoatos de zinc.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
30 rizado porque la mezcla de catalizador como amina contiene

*ME*



estearilamina, N-alkilestearilaminas con 1-22 átomos de carbono en el resto de alquilo, N-dialquilestearilaminas en cada caso con 1 - 22 átomos de carbono en el resto de alquilo, triestearilamina o mezclas de estas aminas.

5                   6.- Procedimiento para endurecer mezclas de resinas de epóxido de poliepóxidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

OCT. 1974

10

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GONZÁLEZ GARCÍA  
R. P. FERNÁNDEZ GARCÍA

mg