

436545

SECRETARIA

29 JUL. 1976

Int. Cl.: C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-  
lidad alemana, domiciliada en l Berlin -  
65, Müllerstrasse 170-172 y en 4619 Berg  
kamen Waldstrasse 14 (ALEMANIA); por: -  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PIE  
ZAS MOLDEADAS Y ESTRUCTURAS PLANAS ELAS-  
TIFICADAS A BASE DE RESINAS EPOXIDICAS -  
ENDURECIBLES".

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a un procedimiento para la pro-  
ducción de piezas moldeadas y estructuras planas elastifica-  
das a base de resinas epoxídicas, en los cuales mediante po-  
liéteruretán-aminas de cadena larga se producen durómeros dé-  
bilmente reticulados, elásticos, bien adherentes al sustrato  
y resistentes a los productos químicos.

Las resinas epoxídicas encuentran desde hace largo  
tiempo un amplio empleo para la preparación de pinturas pro-  
tectoras frente a la corrosión, recubrimientos resistentes a  
la abrasión, masas de hermetización u obturación y pegamentos

que poseen sobresaliente resistencia mecánica y tienen buena estabilidad frente a los productos químicos. A causa de su elevada densidad de reticulación, las resinas epoxídicas endurecidas con aminas, sobre todo las constituídas a base de difenilolpropano y epiclorhidrina, son duras y frágiles con márgenes de transición vítrea superiores a 20°C.

En la práctica, no siempre son necesarias la gran dureza ni la elevada resistencia mecánica de las resinas epoxídicas endurecidas con aminas, sino que al mismo tiempo se desean con frecuencia una elastificación y una disminución de la fragilidad. Para ello se han utilizado hasta ahora diferentes métodos que, no obstante, no siempre son satisfactorios.

En principio se puede aumentar el grado de elastificación de modo interno mediante la disminución de la densidad de reticulación y de modo externo mediante adición de plastificantes.

Los agentes de elastificación externos no son reactivos y no son incorporados en el retículo del durómero. Sólo mediante relleno del espacio producen un ensanchamiento del retículo. Entre los plastificantes externos se cuentan alquitrán, ésteres de ácido ftálico, alcoholes de elevado punto de ebullición, glicoles, resinas cetónicas, polímeros vinílicos y productos similares no reactivos con resinas epoxídicas ni con agentes endurecedores amínicos. Este modo de la modificación es apropiado sólo para determinadas utilizaciones. Dicho modo apenas contribuye en algo a la elastificación, ya que el margen de reblandecimiento vítreo es afectado sólo de manera no esen -

cial, pero la estructura del durómetro es fuertemente perturbada.

Una elastificación interna de resinas epoxídicas puede lograrse mediante reducción del grado de funcionalidad del agente endurecedor, tal como se describe, por ejemplo, en la memoria de publicación alemana 2.200.717.

Ya desde hace largo tiempo y en grado considerable son habituales aminoamidas de cadena larga, de bajo grado de funcionalidad, a base de ácidos grasos dímeros y trímeros, que logran un cuadro satisfactorio de propiedades de agentes endurecedores blandos de resinas epoxídicas, pero que a causa de ciertos defectos no pueden emplearse de un modo tan universal como sería deseable.

De la memoria de patente alemana 1.090.803 es también sabido modificar este sistema mediante utilización conjunta de poliuretanos. Otra estructuración adicional en dirección a materiales sintéticos elastificadores la ha encontrado este sistema mediante el procedimiento descrito en la memoria de publicación alemana 2.152.606.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de piezas moldeadas y estructuras planas elastificadas por reacción de compuestos epoxídicos que tienen más de un grupo epóxido por molécula, eventualmente con utilización conjunta de compuestos monoepoxídicos, con agentes endurecedores o mezclas de agentes endurecedores, eventualmente con utilización conjunta de otros aditivos, el cual procedimiento está caracterizado porque, en calidad de agentes endurecedores o mez-

clas de agentes endurecedores, se utilizan

a) productos de reacción por adición, preparados por reacción de

1) polialcohlenéterpolioles con pesos moleculares de 500 a 10.000, y

5 2) diisocianatos y/o poliisocianatos,

ascendiendo la proporción de grupos NCO/grupos OH a 1,5 : 1 hasta 2,5:1, y por reacción ulterior del aducto obtenido de este modo con

10 3) cetiminas y/o enaminas que contienen grupos hidroxilo, ascendiendo la proporción de grupos NCO/grupos OH a 1:1, o se utilizan

b) compuestos amínicos, que se obtienen por hidrólisis de las cetiminas o enaminas preparadas de acuerdo con a), o

c) mezclas de los compuestos mencionados en a) y b), o

15 d) mezclas de los compuestos mencionados en a) y/o b) con agentes endurecedores amínicos usuales, siendo necesaria, para las mezclas de agentes endurecedores que contienen compuestos de acuerdo con a), la acción de cantidades adecuadas de agua para la hidrólisis de las cetiminas o enaminas.

20 Un objeto adicional del invento son los agentes endurecedores para el procedimiento arriba descrito, que constan de los componentes indicados arriba bajo a) hasta d).

25 Un objeto adicional del invento son mezclas de resinas epoxídicas estables en almacenamiento, endurecibles en presencia de agua, para el procedimiento según la reivindicación 1ª, que constan de

a) compuestos epoxídicos con más de un grupo epóxido por molé-

cula y con índices de epóxido de 0,13 hasta 0,6 y pesos moleculares entre 300 y 1500, eventualmente con utilización conjunta de compuestos monoeponídicos; y de

b) agentes endurecedores a base de productos de reacción por adición según la reivindicación 1ª a) y eventualmente

c) otros aditivos, a saber pigmentos, materiales de carga, plastificantes, disolventes, etc.

Los poliuretanos que contienen grupos amino en posición terminal, de acuerdo con el invento, se obtienen por reacción de aductos previos de isocianato con cetiminas o enaminas que contienen grupos hidroxilo.

Los aductos previos de isocianato se obtienen por reacción de polialcoholéterpolioles lineales o ramificados, preferiblemente poli(óxidos de propileno), con diisocianatos o poliisocianatos.

Los polialcoholéterpolioles son preparados de acuerdo con procedimientos conocidos y tienen pesos moleculares medios entre 500 y 10.000, preferiblemente entre 2.000 y 5.000; se prefieren especialmente poli(óxidos de propileno).

Como ejemplos de diisocianatos o poliisocianatos se mencionarán:

2,4- y 2,6-toluidiisocianatos o mezclas de los mismos;

4,4'-difenilmetandiisocianato;

meta-xililendiisocianato;

2,2,4-(2,4,4-)trimetilhexametilendiisocianato;

1,6-hexametilendiisocianato;

1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano(tam-

bién denominado isofoforondiisocianatos) y el producto de reacción por adición de 1 mol de trimetilolpropano con 3 moles de isofoforondiisocianato.

5 Son especialmente apropiados diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, hexametilendiisocianato e isofoforondiisocianato.

Para la preparación de los aductos previos, los polialcohilénéterpolioles y los diisocianatos son mezclados de modo tal que se ajusta una proporción de NCO/OH de 1,5 a 2,5/1, pero 10 preferiblemente de 2:1.

La mezcla de reacción, tras añadirse un catalizador apropiado, tal como, por ejemplo, 0,1% de dilaurato de dibutilestaño, es calentado durante algunas horas a 50 hasta 100°C, hasta que el contenido de isocianato determinado por análisis 15 coincide ampliamente con el valor calculado.

Cetiminas o enaminas que contienen grupos hidroxilo, apropiadas, son preparadas por reacción de alcanolaminas primarias o secundarias con aldehidos o cetonas y se describen con mayor detalle, por ejemplo, en la memoria de publicación alemana 2.116.882. 20

La preparación de las cetiminas que contienen grupos hidroxilo se efectúa haciendo reaccionar las alcanolaminas, que poseen un grupo amino primario y un grupo hidroxilo alifático con cetonas alifáticas y cíclicas, eventualmente catalizando con un ácido, eventualmente por aportación de calor o por enfriamiento, con o sin disolventes, eliminándose el agua de reacción 25 correspondiente y los compuestos carbonílicos en exceso.

La preparación de las enaminas que contienen grupos hidroxilo se efectúa de modo correspondiente por reacción de las alcanolaminas, que poseen un grupo amino secundario y un grupo hidroxilo alifático, con aldehidos alifáticos o con cetonas cíclicas.

Como alcanolaminas primarias son apropiadas, por ejemplo, etanolamina, 1,3-propanolamina, 1,4-butanolamina, 1,6-hexanolamina y diglicolamina.

En la preparación a partir de 1,2- y 1,3-alcanolaminas es necesaria eventualmente una separación de las 1,3-oxazolidinas isómeras o de las perhidrooxazinas.

Como componentes carbonílicos pueden encontrar utilización cetonas alifáticas o cíclicas, tales como, por ejemplo, metilisobutilcetona, diisopropilcetona, diisobutilcetona, ciclohexanona, trimetilciclohexanona, etc.

Como alcanolaminas secundarias son apropiadas especialmente productos heterocíclicos, tales como, por ejemplo, 4-hidroxi piperidina, 1-( $\beta$ -hidroxietil)-piperazina y 1-( $\beta$ -hidroxipropil)-piperazina. Como componentes carbonílicos pueden emplearse en el presente caso cetonas cíclicas tales como, por ejemplo, ciclopentanona, ciclohexanona y trimetilciclohexanona, o aldehidos, tales como, por ejemplo, n-butiraldehido, isobutiraldehido, 2-metilpentanal, caproaldehido y otros.

La reacción se efectúa mezclando la alcanolamina con un exceso del compuesto carbonílico y, tras añadirse un agente de arrastre y eventualmente un catalizador ácido, calentando en el aparato separador de agua hasta tanto que esté terminada

la separación de agua. Después de haber eliminado el agente de  
arrastre y el componente carbonílico en exceso, el residuo es  
eventualmente destilado. Los aductos previos de isocianato son  
mezclados en frío con las enaminas o cetiminas que contienen -  
5 grupos hidroxilo en la proporción de NCO/OH de 1:1, y son agi-  
tados hasta que en el espectro de infrarrojos ya no se pueda -  
detectar ninguna banda de NCO.

Para el empleo de acuerdo con el invento se pueden mez-  
clar aductos previos que contienen grupos terminales cetimino o  
10 enamino directamente con los poliepóxidos, o con el agente en-  
durecedor y con los poliepóxidos, liberándose el grupo amino -  
por la humedad restante o por la humedad del aire existente.

No obstante, los grupos amino pueden ser liberados -  
también directamente en el aducto recientemente preparado con  
15 introducción de vapor de agua o por adición de agua y calenta-  
miento. La hidrólisis puede vigilarse mediante espectroscopía de  
infrarrojos con ayuda de la disminución de las bandas de enami-  
na o de cetimina.

Los poliéteruretanos que contienen grupos terminales  
20 amino pueden ser mezclados de modo estable en almacenamiento  
con agentes endurecedores amínicos de bajo peso molecular usua-  
les en el comercio, que tienen por lo menos dos enlaces hidróge-  
no amínico reactivos. De este modo se disminuye esencialmente -  
la viscosidad de los poliéteruretanos y se aumenta la reactivi-  
dad de la mezcla en el caso de reacción con resinas epoxídicas.  
25

El gran número de agentes endurecedores amínicos aptos  
para emplearse con diferentes grados de funcionalidad y con dife

rentes viscosidades, permite un gran margen de variación de la transformación y de las propiedades como durómeros.

Ejemplos de agentes endurecedores amínicos son: aminas alifáticas, por ejemplo polietilenpoliaminas y polipropilena poliaminas, por ejemplo dietilentriamina y dipropilentriamina; 5  
diaminas cicloalifáticas, tales como 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano, también denominado isofocondiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil-metano; aminas heterocíclicas, tales como piperazina; polieteraminas de cadena larga, tales como 10  
1,12-diamino-4,8-dioxadodecano; aminas aromáticas, tales como fenilenciamina, diamino-difenil-metano; poliamidoaminas, a base de ácidos grasos naturales o sintéticos y poliaminas; aductos amínicos; condensados de fenol, aldehído y amina.

Para la preparación de mezclas de un sólo componente con resinas epoxídicas se pueden combinar también compuestos - 15  
que desprenden aminas, tales como cetiminas o enaminas con poliésteruretanos que contienen grupos terminales cetimino o enamino.

Los agentes endurecedores amínicos pueden ser formulados de manera conocida con agentes reguladores de la viscosidad, 20  
aceleradores - tales como aminas terciarias, fosfito de trifenilo, alcoholfenoles - o con agentes endurecedores rápidos, tales como bases de Mannich.

Las resinas epoxídicas de acuerdo con el invento son 25  
endurecibles en caliente y en frío con estos agentes endurecedores o con estas mezclas de agentes endurecedores. Contienen en promedio más de un grupo epóxido en la molécula y pueden ser

glicidiléteres de alcoholes polivalentes, tales como, por ejemplo, glicerina, difenilpropano hidrogenado, o de fenoles polivalentes, tales como, por ejemplo, resorcina, difenilolpropano o condensados de fenol y aldehído. Pueden utilizarse también los ésteres glicídicos de ácidos carboxílicos polivalentes, tales como ácido hexahidroftálico o ácidos grasos dimerizados.

Se prefiere especialmente el empleo de resinas epoxídicas líquidas a base de epíclorhidrina y difenilolpropano con un peso molecular de 340 hasta 450.

Eventualmente, con compuestos epoxídicos monofuncionales, puede disminuirse la viscosidad de las mezclas y de este modo puede mejorarse la aptitud para la transformación. Ejemplos de éstos son glicidiléteres alifáticos y aromáticos, tales como butilglicidiléter o fenilglicidiléter, o bien ésteres glicídicos, tales como acrilato de glicidilo o epóxidos, tales como óxido de estireno.

La combinación de las polieteruretán-aminas, polieteruretán-cetiminas o polieteruretán-enaminas de cadena larga, débilmente reticuladas, con formulaciones amínicas fuertemente reticulantes, posibilita en un amplio margen el ajuste de las propiedades de la masa de resina reactiva en lo que se refiere a la viscosidad, la reactividad, etc., y de las propiedades de durómetro en lo que se refiere a la elasticidad, la densidad de reticulación, la resistencia mecánica, la estabilidad frente a los productos químicos, etc.

Para efectuar la formulación de una masa de resina reactiva para el revestimiento, para la unión por encolado o pa

ra la hermetización u obturación entran en consideración los -  
materiales de carga usuales de base mineral y orgánica, pigmen-  
tos, plastificantes, aceleradores, disolventes y agentes aditi-  
vos de otros tipos.

5 Las mezclas de acuerdo con el invento pueden ser uti-  
lizados de modo especialmente ventajoso allí donde se necesitan  
buena adherencia sobre el substrato, buena estabilidad frente a  
los productos químicos y elasticidad para franquear grietas en  
el substrato y para descomponer tensiones internas.

10 Un importante sector de empleo es el revestimiento de  
hormigón, por ejemplo en depósitos para aceite combustible. A  
causa de su sobresaliente adherencia sobre hierro y hormigón  
así como a causa de la elasticidad ajustable, las mezclas de -  
acuerdo con el invento son apropiadas como masas de hermetici-  
15 dad y obturación para juntas y como pegamentos con elevado po-  
der adhesivo. El endurecimiento pobre en contracciones y en ten-  
siones permite también la preparación de cuerpos moldeados de  
gran formato.

#### EJEMPLO

20 I. Preparación de los productos de partida:

1 a) 800 g de 1-(2-hidroxietil)-piperazina son calentados -  
con 443 g de isobutiraldehído y 400 ml de tolueno, bajo  
nitrógeno, en el aparato separador de agua, hasta que  
se hubo obtenido aproximadamente un rendimiento cuanti-  
25 tativo de agua (aproximadamente 110 g). La duración de  
la reacción es de aproximadamente 8 a 13 horas. El disol-  
vente es eliminado y el residuo es destilado en vacío.

El producto destilado tiene un contenido de nitrógeno de - 15,2% y es suficientemente puro para la transformación ulterior.

5 b) 6754 g de un polipropilenglicol trifuncional con un índice de OH de 35,6 son mezclados con 746 g de toluilendiisocianato-(2,4) y calentados durante 2 horas con agitación a 70°C así como durante una hora más a 80°C. El producto de reacción tiene un contenido de isocianato de 2,6% en peso.

10 En el producto enfriado a la temperatura ambiente se introducen luego 870 g de la enamina preparada en a). Después de que la mezcla ha reposado durante aproximadamente 12-14 horas, ya no puede detectarse por espectroscopia de infrarrojos nada más de isocianato libre.

15 Antes del empleo ulterior como componente endurecedor elastificante para poliepóxidos, el producto es mezclado con algo más de la cantidad estequiométrica de agua y es agitado a aproximadamente 50°C, hasta que el espectro de infrarrojos indica la total descomposición del grupo enamino. El producto tiene un peso equivalente de 1830.

20 2 a) 390 g de 1-(2-hidroxietil)-piperazina y 570 g de 3,3,5(3,5,5)-trimetilciclohexenona (mezcla de isómeros) son mezclados con 300 ml de tolueno y 2 ml de ácido fórmico, y son calentados con agitación bajo nitrógeno en el aparato separador de agua. Tras 16 horas se ha separado aproximadamente 90% de la cantidad calculada de agua. El disolvente y la trimetilciclohexenona en exceso son eliminados en vacío y el residuo es -  
25 destilado.

b) 2.000 g de un polipropilenglicol ramificado con un índice de OH de 35,8 son mezclados con 223 g de toluilendiisocianato (2,4) y 0,2 g de dilaurato de dibutilestano, y son calentados a 50°C en el espacio de una hora con agitación y mantenidos a esta temperatura durante una hora adicional. El producto de reacción tiene un contenido de isocianato de 2,25%.

5

El producto enfriado a la temperatura ambiente es mezclado, agitando, con 300 g de la enamina preparada en a). Después de aproximadamente 12 horas ya no puede detectarse nada más de isocianato libre por espectroscopia de infrarrojos. El producto tiene un peso equivalente de 2.100.

10

3. Una mezcla de 5.040 g de un polipropilenglicol ramificado con un índice de OH de 35,6 y 711 g de isoforondiisocianato es mezclada con 5,7 g de dilaurato de dibutilestano y es agitada durante 3 horas a una temperatura de 75°C, bajo nitrógeno. El producto de reacción tiene un contenido de isocianato de 2,2% en peso, correspondiente a un equivalente de 1914.

15

4 a) 324 g de diglicolamina son mezclados con 300,5 g de metil-isobutilcetona y 300 ml de benceno. Luego la mezcla es calentada bajo nitrógeno en el aparato separador de agua, hasta que esté terminada la separación de agua. El disolvente es eliminado y el residuo es eliminado en vacío.

20

b) 1.000 g del aducto previo de isocianato preparado en 3) son mezclados, con agitación y enfriamiento, con 97,8 g de la cetimina preparada en a). Se continúa agitando durante aproximadamente 4 horas más, hasta que en el espectro de infra-

25

rojos ya no puede detectarse nada más de isocianato libre. Luego se añade algo más de la cantidad estequiométrica de agua y se agita a 50°C hasta tanto que haya desaparecido la banda de cetimina en el espectro de infrarrojos a 1675  $\text{cm}^{-1}$ . El producto tiene un peso equivalente a 2.100.

## II. EJEMPLO DE UTILIZACION.

### 5) Ejemplo de una masa de hermetización elástica.

650 partes en peso del aducto preparado en 2.b) son mezcladas con 58 partes en peso de un diepóxido líquido a base de 4,4'-dihidroxi-difenilpropano-2,2 (difenilolpropano) y epí-clorhidrina (peso molecular aproximadamente 380). Después de añadirse 500 partes en peso de fosfato de trioctilo y 70 partes en peso de nonilfenol se incorporan aproximadamente 230 partes en peso de ácido silícico altamente disperso. Con exclusión de la humedad se puede mantener inalterada una muestra durante varios meses. Una muestra aplicada con brocha forma en el espacio de 24 horas una película sobre la superficie y se endurece en el transcurso de los siguientes días para formar un producto elástico con una dureza de acuerdo con Shore A de aproximadamente 20.

Una probeta almacenada durante varias semanas muestra un alargamiento en la rotura de 150% a 23  $\text{kp/cm}^2$  (de acuerdo con DIN 53.504).

### 6) EJEMPLO DE UN PEGAMENTO ELASTIFICADO.

16,7 partes en peso de la amina diprimeria en posición terminal del Ejemplo 4.b) fueron mezcladas con 50 partes en pe

so de un agente endurecedor de poliaminoamida a base de ácidos grasos de aceite de tall dimerizados y polietilenamina (índice amínico aproximadamente 400) y con una resina epoxídica a base de difenilolpropano y epíclorhidrina (pero molecular aproximadamente 380). Tiras de ensayo a base de chapas de acero fueron pegadas entre sí y sometidas, después de un endurecimiento durante 7 días a 23°C, al ensayo de cizallamiento por tracción (norma DIN 53.203). Resistencia al cizallamiento por tracción 3,3 kp/mm<sup>2</sup>.

El ensayo comparativo sin poliéteramina manifestó en las mismas condiciones 2,4 kp/mm<sup>2</sup>.

#### 7) EJEMPLO DE UN AGENTE DE REVESTIMIENTO ELASTIFICADO.

55 partes en peso de una amina cicloalifática modificada (índice amínico aproximadamente 250) fueron mezcladas con 63,4 partes en peso de la poliéteramina diprimaria del Ejemplo 4.b). Después de agregar 100 partes en peso de una resina epoxídica como en 6) se aplicó sobre chapa una delgada película, de aproximadamente 100 µm. En el espacio de 7 días la película se había endurecido totalmente hasta quedar exenta de pegajosidad. El ensayo de penetración según Erichsen (norma DIN 53.156) proporcionó un valor de 9,2 mm. En el ensayo comparativo sin poliéteramina se alcanza solamente una penetración de 0,4 a 1 mm.

#### N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la producción de piezas moldeadas.

das y estructuras planas elastificadas a base de resinas epoxídicas endurecibles, caracterizado porque se hacen reaccionar -  
compuestos epoxídicos, que en promedio tienen más de un grupo -  
epóxido por molécula, eventualmente utilizando conjuntamente -  
5 compuestos monoepoxídicos, con agentes endurecedores o mezclas  
de agentes endurecedores, a saber a) productos de reacción por  
adición, que han sido preparados por reacción de 1) polialcohol-  
lenéterpolioles con pesos moleculares de 500 a 10.000, y de 2)  
10 diisocianatos y/o poliisocianatos, siendo la proporción de gru-  
pos NCO a grupos OH de 1,5:1 a 2,5:1, por adición de un catali-  
zador apropiado y por reacción ulterior del aducto así obtenido  
mediante introducción con agitación de 3) cetiminas y/o enaminas  
que contienen grupos hidroxilo, a la temperatura ambiente, sien-  
do la proporción de grupos NCO a grupos OH de 1:1; o b) compues-  
15 tos amínicos, que se han obtenido por hidrólisis con algo más de  
la cantidad estequiométrica de agua a 50°C de las cetiminas o -  
enaminas preparadas según b), o c) mezclas de los compuestos -  
mencionados en a) y b); o d) mezclas de los compuestos menciona-  
dos en a) y/o b) con agentes endurecedores amínicos usuales, -  
20 eventualmente con utilización conjunta de otros aditivos, siendo  
necesaria para las mezclas de agentes endurecedores, que contie-  
nen compuestos según a), la acción de cantidades adecuadas de -  
agua para la hidrólisis de las cetiminas o enaminas.

25 2.-"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PIEZAS MOLDEA-  
DAS Y ESTRUCTURAS PLANAS ELASTIFICADAS A BASE DE RESINAS EPOXIDI-  
CAS ENDURECIBLES".

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

Madrid, 11 ABR. 1975.  
CARLOS FERNANDEZ GARCIA  
P P

