



ESPAÑA

ES (11) 449512 (10) A2
(21) (22) FECHA DE PRESENTACION

CERTIFICADO DE ADICION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 25 34 693.4	(32) FECHA 2 agosto 1975	(33) PAIS Alemania
---	-----------------------------	-----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	(63) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
--------------------------	--	------------------------------------

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 401.248
SOBRE PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER RESINAS EPOXIDICAS

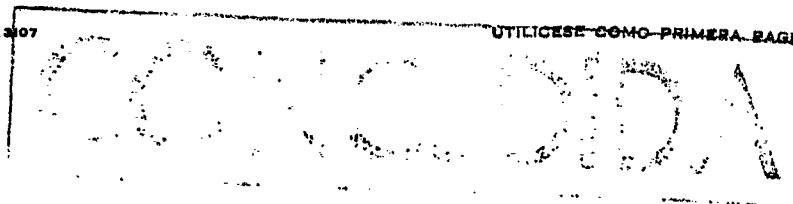
(71) SOLICITANTE (ES)
Schering Aktiengesellschaft

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 Berlin 65, Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14,
(Alemania)

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Dietrich Helm

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. Carlos Fernandez Candelas



-4 MAYO 1977



Objeto de la patente principal nº 401.248 es un procedimiento para endurecer resinas epoxídicas, sólidas y endurecibles por calor, preparadas a partir de

- 5 a) diglicidiléteres y/o poliglicidiléteres líquidos de difenoles y/o polifenoles o a base de mezclas líquidas de estos glicidiléteres con hasta 20% en peso, referido a todo el componente de resina epoxídica, de compuestos monoglicidílicos o diglicidílicos, a saber glicidiléteres de fenoles o alcoholes monovalentes o polivalentes o glicidilésteres de ácidos
10 carboxílicos monovalentes o polivalentes; y de
 - b) cianamida monómera anhidra en cantidades de 0,3 a 0,6 moles por cada equivalente de epóxido; y de
 - c) aceleradores, especialmente aminas terciarias, y eventualmente de
 - 15 d) materiales de carga y/o agentes de refuerzo, especialmente fibras o tejidos eventualmente con pigmentos y sustancias auxiliares,
- por transformación al estado B en el margen de temperaturas de aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 160°C con sub-
20 siguiente enfriamiento.

Los sistemas arriba indicados, formulados a base de cianamida monómera y resinas epoxídicas líquidas manifiestan no obstante una reactividad relativamente alta o una intensa dependencia de la reactividad con respecto a la temperatura.
25 Así, en los procedimientos de impregnación la temperatura debe ser mantenida en las cubas de impregnación en todo lo posible por debajo de 25°C, ya que a temperaturas más elevadas,



especialmente por encima de 40°C, el desprendimiento de calor fuertemente creciente sólo puede ser controlado y gobernado con un elevado gasto. Se plantean problemas similares en lo que se refiere al desprendimiento de calor, cuando de acuerdo con esta estado de la técnica deben prepararse en una producción continua a gran escala aglutinantes sólidos que se presentan en el estado B, para pegamentos, barnices en polvo y similares, es decir en sistemas en los cuales no se emplea nada o cantidades sólo pequeñas de materiales de carga que absorben el calor.

Se ha encontrado ahora que mediante combinación de resinas epoxídicas sólidas con cianamida y agentes aceleradores se obtienen aglutinantes endurecibles por calor, que por un lado no tienen los problemas arriba mencionados y por otro lado poseen un espectro de propiedades que los hace apropiados para sectores de empleo, que estaban excluidos para los aglutinantes de este tipo conocidos hasta ahora.

La estructuración adicional de las masas de resinas epoxídicas sólidas y endurecibles por calor de acuerdo con la patente principal nº 401.248 consiste en que en lugar de los diglicidiléteres y/o poliglicidiléteres líquidos de difenoles y/o polifenoles o de las mezclas líquidas de estos glicidiléteres con hasta 20% en peso, referido a todo el componente de resina epoxídica, de compuestos monoglicidílicos o diglicidílicos, a saber los glicidiléteres de fenoles o alcoholes monovalentes o polivalentes o de los glicidilésteres de ácidos carboxílicos monovalente o polivalentes, se utilizan de acuer-



do con el presente invento resinas epoxídicas sólidas, preparadas a partir de bisfenoles y epiclorhidrina, con pesos equivalentes de epóxido de aproximadamente 400 hasta aproximadamente 1.200.

5 Las masas de resinas epoxídicas sólidas y endurecibles por calor obtenidas por el procedimiento de acuerdo con el invento, pueden ser utilizadas como aglutinantes para pegamentos, estratificados, masas de moldeo y barnices en polvo.

Según la experiencia, la reacción de grupos epóxido con agentes endurecedores que tienen grupos NH ó NH₂ es acelerada intensamente por la presencia de grupos OH alcohólicos o fenólicos. No obstante, de modo sorprendente, los grupos hidroxilo contenidos en parte en cantidad considerable en resinas epoxídicas sólidas no ejercen ningún efecto acelerador sobre la reacción de grupos epóxido con cianamida. Más bien ocurre lo contrario. Se encontró, por ejemplo, sorprendentemente que se pueden someter a transformación en amasadoras conjuntas resinas epoxídicas sólidas con cianamida y aminas terciarias por ejemplo a 70 hasta 100°C, sin que aparezcan problemas en lo que se refiere al desprendimiento de calor.

10
15
20

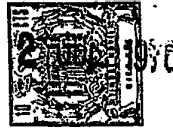
Se observaron resultados sorprendentes similares con baños de impregnación. Una mezcla homogénea de resina epoxídica líquida, cianamida y pequeñas cantidades de amina terciaria, tal como se utilizan para la impregnación de tejidos de vidrio, al dejarse reposar en estado quieto a la temperatura ambiente reaccionará espontáneamente después de aproximadamente 4 horas hasta llegar a la descomposición. Por el contrario,

25



una mezcla homogénea a base de una solución al 75% de una resina epoxídica sólida en acetona, cianamida y amina terciaria manifiesta sólo un aumento de temperatura apenas reconocible, a saber incluso cuando se escoge relativamente alta la cantidad de amina terciaria como acelerador. Después de que en primer término tras algunas horas pueda observarse un cierto aumento de la viscosidad, aparte de esto la viscosidad de tal solución de aglutinante varía sólo en pequeño grado en los días hasta semanas siguientes.

10 De acuerdo con las precedentes explicaciones es ahora especialmente sorprendente el hecho de que de acuerdo con el invento se puedan preparar aglutinantes estables en almacenamiento, en el estado B, que puedan ser endurecidos totalmente a temperaturas relativamente bajas de por ejemplo 110 a 15 130°C en breve tiempo, a saber en el espacio de por ejemplo 10 a 30 minutos. Aglutinantes que hagan posible tales condiciones de endurecimiento, son buscados desde hace largo tiempo por ejemplo como pegamentos o para los denominados productos impregnados previos con pegamento reforzados con fibras, con 20 los cuales se unen por encolado substratos sensibles a la temperatura, tales como madera, polietileno previamente tratado, materiales sintéticos ABE (polímeros de Acrilonitrilo, Butadieno y Estireno), espuma dura de poliuretano y similares, o pueden ser provistos con un refuerzo fibroso sin utilización 25 de pegamentos adicionales. De acuerdo con el invento pueden obtenerse ahora no sólo aglutinantes endurecibles por calor que cumplen el requisito de un endurecimiento total rápido a



temperaturas relativamente bajas, sino que al mismo tiempo se logra también una buena unión a estos substratos críticos para la técnica de unión por encolado.

Los aglutinantes endurecibles por calor de acuerdo con el invento pueden encontrar utilización además, de modo ventajoso, en productos impregnados previos preparados por ejemplo a base de tejidos de fibra de vidrio, a partir de los cuales por compresión en caliente se obtienen, por ejemplo, materiales de base para circuitos impresos. Frente a los aglutinantes clásicos para este sector, a base de resinas epoxídicas sólidas y dicianamida se pueden ahorrar en efecto, de acuerdo con el invento, considerables cantidades de disolventes, y además de ello se logra una excelente unión interlaminar así como una sobresaliente adherencia con el cobre.

Los aglutinantes de acuerdo con el invento pueden encontrar utilización de manera ventajosa también en otros sectores de empleo, tales como por ejemplo para masas de moldeo, barnices en polvo, etc.

Los aglutinantes endurecibles por calor de acuerdo con el invento se obtienen, por ejemplo, mezclando íntimamente resinas epoxídicas sólidas, cianamida y agentes aceleradores, eventualmente junto con materiales de carga, pigmentos y similares así como con otras sustancias auxiliares a temperaturas entre aproximadamente 60 y aproximadamente 130°C, en masa fundida, y enfriándolos a continuación en una etapa dispuesta antes de la gelificación de la masa fundida. Mediante la temperatura y el tiempo de permanencia que se escojan se pueden re-



gular en tal caso el comportamiento de fluidez o el grado de reacción previa. Cuando se desee, puede disponerse a continuación un proceso de molienda o de granulación.

Eventualmente las resinas epoxídicas sólidas, la
5 cianamida y el agente acelerador pueden ser disueltos en disolventes inertes, especialmente cetonas, ésteres y/o hidrocarburos aromáticos. A la solución pueden agregarse también materiales de carga, colorantes, pigmentos y otras sustancias auxiliares. Después de aplicar la solución sobre sustratos
10 que han de ser unidos por encolado o revestidos, o después de que han sido impregnados con la solución materiales fibrosos, tales como por ejemplo tejidos de vidrio, el o los disolventes son evaporados preferiblemente con utilización de calor (hasta aproximadamente 160°C), después de lo cual se obtienen los sub
15 tratos revestidos con el aglutinante de acuerdo con el invento o productos impregnados previos.

Con el fin de evitar, bajo las condiciones de secado enérgicas como pueden existir en la corriente de aire intensiva en secadores usuales en el comercio, una posible evaporación
20 de la cianamida monómera, es en caso conveniente, hacer reaccionar previamente la disolución durante unas horas a temperatura de ambiente antes de su aplicación.

Las resinas epoxídicas sólidas, utilizadas de acuerdo con el invento, se obtienen de modo conocido o bien directamente a partir de bisfenoles, especialmente difenilolmetano
25 o difenilolpropano y epihalogenohidrinas, especialmente epíclorhidrina. También pueden haber sido preparados a partir de



los diglicidiléteres de bisfenoles por reacción con cantidades adicionales de bisfenoles en un deficit con relación a la cantidad estequiométrica de acuerdo con la síntesis indirecta en dos etapas (véase, por ejemplo, R. H. Lee und K. Neville, Handbook of Epoxy Resins (1967), 2-6 hasta 2-9). Los bisfenoles empleados para la preparación de las resinas epoxidicas, con el fin de lograr propiedades incombustibles, pueden estar sustituidos en el núcleo también con átomos de halógeno, especialmente con bromo.

De acuerdo con el invento se utilizan resinas epoxidicas sólidas, con pesos equivalentes medios de epóxido entre 400 y 1.200, que tienen 2 grupos epóxido por cada molécula. Con el fin de aumentar la estabilidad frente al calor o estabilidad química de los aglutinantes endurecidos totalmente de acuerdo con el invento, se pueden utilizar conjuntamente durante su preparación pequeñas cantidades, a saber hasta 15% en peso de glicidiléteres de novolacas, que contienen más de 2 grupos epóxido por cada molécula (véase, por ejemplo, D. H. Lee y K. Neville, véase arriba, 2-10 hasta 2-11).

La cantidad arriba indicada de cianamida monómera anhidra corresponde, expresada en porcentaje en peso, aproximadamente a una cantidad de 1 a 7% en peso, referido a la resina epoxidica empleada; preferiblemente se utiliza 2 a 5% en peso.

Si en la preparación de los aglutinantes según el invento se utilizan conjuntamente disolventes, especialmente cetonas, la cianamida puede ser disuelta a la temperatura am-



biente por ejemplo en la misma cantidad de disolvente. Tales soluciones de la cianamida pueden ser estabilizadas por adición de pequeñas cantidades de estabilizadores, tal como se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana P 24 59 752.

5 Como agentes aceleradores básicos se utilizan de acuerdo con el invento en especial aminas terciarias o compuestos con efecto similar, tal como son usuales en el sector de las resinas epoxídicas en unión con otros agentes endurecedores. Del gran número de aminas terciarias que pueden utilizarse se se mencionarán seguidamente algunas especialmente favorables y bien asequibles: trietilamina, dietilmetilamina, tributilamina, N,N'-tetrametiletildiamina, dimetiletanolamina y dietiletanolamina, bencildimetilamina, (dimetilaminometil)-fenol, tri-(dimetilaminometil)-fenol y similares. También pueden formarse aminas terciarias, in situ, a partir de aminas primarias o secundarias, por reacción con compuestos epoxídicos y pueden resultar eficaces y activas. Como especialmente favorables para el último caso se han manifestado el imidazol y sus derivados alcohólicos o arílicos.

10

15

20 Ejemplo 1.

100 partes en peso de una resina epoxídica sólida a base de difenilolpropano y epiclorhidrina, que tiene un índice de epóxido de 0,11, son disueltas, calentando, en 30 partes en peso de metiletilcetona. La solución es mezclada a alrededor de 23°C con una solución de agente endurecedor a base de 3,2 partes en peso de cianamida y 6 partes en peso de metiletilcetona. A continuación se incorporan con agitación 1,5 partes

25



en peso de bencildimetilamina y se impregna con la solución de agente endurecedor de resina acelerada, obtenida de este modo, tejidos de mechas de vidrio con un peso por unidad de superficie de 320 g. La banda continua de tejido impregnada
5 es enviada a través de una torre de secado con un tiempo de permanencia de 3 minutos a 125°C, después de lo cual se obtiene un producto impregnado previo estable en almacenamiento en el estado B.

Tres capas de este producto impregnado previo son
10 comprimidas a 125°C bajo una presión específica de compresión de 10 Kp/cm², durante 15 minutos. El estratificado obtenido posee en dirección longitudinal una resistencia a la flexión de 7500 Kp/cm².

Si se comprime conjuntamente una lámina a base de
15 copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno, tal como es usual como capa de recubrimiento en la industria del esquí, se logra una adherencia tan buena, que en el experimento de retirar y arrancar la lámina, aparece rotura en la lámina.

Ejemplo 2.

20 100 partes en peso de un diglicidiléter usual en el comercio a base de difenilolpropano y tetrabromodifenilolpropano, que tiene un índice de epóxido de 0,186 y un contenido de bromo de 23%, son disueltas en 20 partes en peso de acetona. La solución es mezclada a la temperatura ambiente (23°C) con
25 una solución de agente endurecedor a base de 4,0 partes en peso de cianamida, 8 partes en peso de acetona y 0,05 partes en peso de ácido 2-etilhexanoico como estabilizador. La solución



de resina y agente endurecedor obtenida está dispuesta para el uso durante varias semanas.

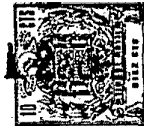
La solución estabilizada de resina y agente endurecedor es mezclada con 0,8 partes en peso de bencildimetilamina y es utilizada para la impregnación de un tejido simétrico de fibras de vidrio con un peso por unidad de superficie de 200 g/m². La banda continua de tejido impregnada es enviada a través de una torre de secado con un tiempo de permanencia de 5 minutos a 155°C. De este modo se obtiene un producto impregnado previo seco, en el cual el aglutinante se encuentra en el estado B.

Ocho capas de este producto impregnado previo son comprimidas bajo una presión específica de compresión de 40 Kp/cm² durante una hora a 160°C. El estratificado obtenido tiene una resistencia a la flexión de 6500 Kp/cm², un buen comportamiento en el baño de soldadura a 260°C, y es autoextinguible.

Ejemplo 3.

100 partes en peso de una resina epoxídica sólida, molida, a base de difenilolpropano y epiclorhidrina, que tiene un índice de epóxido de 0,11, son mezcladas con 1 parte en peso de bencildimetilamina y 18,5 partes en peso de pigmento de dióxido de titanio en un mezclador rápido. Finalmente se incorporan 3 partes en peso de cianamida.

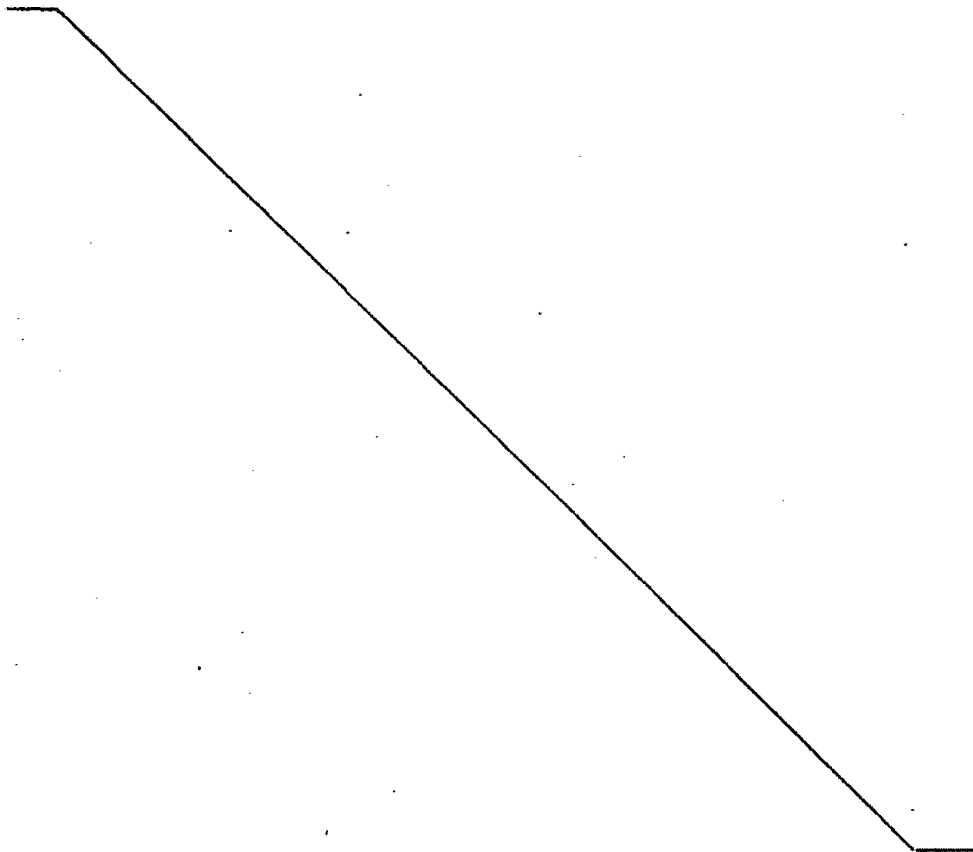
La mezcla en forma de polvo es enviada con un tiempo de permanencia de aproximadamente 2 minutos a través de una amasadora conjunta continua. La temperatura de entrada en la



amasadora es de 60 a 65°C, la temperatura en el centro del mismo es de 78-80°C y la temperatura de salida de la masa es de 96°C.

La masa previamente reaccionada, que sale en forma de banda, es molida a continuación a un tamaño de granos menor de 90 μ y es utilizada como polvo adhesivo para unir por encolado chapas de ensayo sometidas a chorro de arena, de acuerdo con la norma DIN 53.283, bajo una presión de compresión de aproximadamente 3 Kp/cm².

Después de un endurecimiento durante 15 minutos a 130°C o durante 15 minutos a 150°C, la resistencia al cizallamiento por tracción es de 2,4 Kp/mm² o de 3,2 Kp/mm².





-- REIVINDICACIONES --

1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal
nº 401.248 sobre procedimiento para endurecer resinas epoxídicas,
por reacción de resinas epoxídicas con cianamida monómera
5 anhídrica en cantidades de 0,3 a 0,6 moles por cada equivalente
de epóxido, y agentes aceleradores, especialmente aminas terciarias,
y eventualmente materiales de carga y/o agentes de refuerzo,
especialmente fibras o tejidos eventualmente con pigmentos y
10 substancias auxiliares, y por transformación al estado B en el
margen de temperaturas de aproximadamente 20 a 160°C con
subsiguiente enfriamiento, caracterizadas porque en calidad de
resinas epoxídicas se utilizan resinas epoxídicas sólidas,
preparadas a partir de bisfenoles y epíclorhidrina, con pesos
equivalentes de epóxido de aproximadamente 400 a aproximadamente
15 1.200.

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque
la transformación al estado B se ha llevado a cabo en el margen
de temperaturas de aproximadamente 130°C hasta aproximadamente
160°C.

20 3. MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 401.248 SOBRE PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER RESINAS EPOXIDICAS.

Tal como se describe y reivindica en la presente



Memoria Descriptiva, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 JUL, 1976

J. Gaudy