



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		23 junio 1.978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 132904/1977	5 noviembre 1.977	Japón.
41 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
34 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE RESINA EPOXI.		
71 SOLICITANTE (S) MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2-3, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo - JAPON		
72 INVENTOR (ES) Osamu Hayashi; Kazuo Okahashi y Hiroshi Ono, los tres de nacionalidad japonesa.		
73 TITULAR (ES) El mismo solicitante.		
74 REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Se forma una composición de resina epoxi para produc-
tos flexibles, con excelentes características eléctricas y
mecánicas y larga duración en el bote, por incorporación de
5 (A) un compuesto epoxi líquido con 2 ó más grupos epoxi por
molécula, (B) un endurecedor del tipo de anhídrido de ácido
y (C) un producto de reacción obtenido por reacción de una
resina fenoxi o de una resina epoxi de alto peso molecular
con un éter glicidílico de un alcohol monohídrico y una sal
10 metálica de un ácido carboxílico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las resinas epoxi presentan excelente adhesividad como
es sabido y son utilizadas para encolar productos metálicos,
vítreos o de madera o recubrimiento sobre las superficies de
los mismos. Las resinas epoxi presentan excelente estabili-
dad térmica, características mecánicas y aislamiento eléctri-
co así como excelente adhesividad, propiedades de doblado y
resistencia química, por lo que han sido utilizadas en diver-
20 sos campos tales como productos colados, productos estratifi-
cados de fibra de vidrio y productos aislantes eléctricos.

25 Sin embargo, en general, las resinas epoxi presentan
una flexibilidad relativamente baja, por lo que fácilmente
pueden formarse cuarteaduras en la manufactura de productos
impregnados de gran tamaño y productos colados de gran tama-
ño con formas complicadas y forman películas recubiertas frá-
giles en aplicaciones de barnices del tipo sin disolvente,
lo que constituye un inconveniente.

30 Para mejorar la fragilidad de la resina epoxi y comu-
nicarle características de flexibilidad, se ha recurrido an-
tes de ahora a mezclar con ella una resina de poliamida, un

**POOR
QUALITY**

1 aceite vegetal epóxido o una resina epoxi plastificada.

5 Sin embargo, cuando se incorporan estos materiales a la resina epoxi, las características mecánicas y eléctricas resultan marcadamente deterioradas y las aplicaciones de los productos resultantes quedan desfavorablemente limitadas.

10 Se sabe que pueden prepararse composiciones típicas de resinas epoxi para impregnación por incorporación de un endurecedor tal como un anhídrido de ácido, por ejemplo anhídrido del ácido metiltetrahidroftálico, un acelerante endurecedor como aminas terciarias, imidazoles y compuestos quelatantes metálicos a una resina epoxi del tipo de bisfenol.

15 Estas composiciones de resina epoxi presentan los inconvenientes de duración relativamente corta y viscosidad indeseable para su procesado.

20 Existe la necesidad de obtener composiciones de resina epoxi que presenten características superiores de procesado y larga duración en el bote y forman productos endurecidos con excelentes características eléctricas y mecánicas, por ejemplo para aislamientos.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25 Un objeto de esta invención es proporcionar composiciones de resina epoxi con larga duración en el bote y viscosidad adecuada para su procesado y que formen productos endurecidos con excelentes características eléctricas y mecánicas.

Este y otros objetos de esta invención se han conseguido proporcionando una composición de resina epoxi para productos flexibles, que comprende:

30 (A) un compuesto epoxi líquido que contiene 2 ó más grupos epoxi por molécula,

1 (B) un endurecedor del tipo de anhídrido de ácido y
5 (C) un producto de reacción obtenido por reacción de una resina fenoxi o de una resina epoxi de alto peso molecular con un éter glicidílico de un alcohol monohídrico y una sal metálica de un ácido carboxílico.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10 Los inventores han estudiado la manera de superar los inconvenientes de las composiciones convencionales de resina epoxi y han hallado que un producto de reacción obtenido por reacción de una resina fenoxi o de una resina epoxi de alto peso molecular con un éter glicidílico de un alcohol monohídrico y una sal metálica de un ácido carboxílico, comunica las características de un acelerante endurecedor y de un diluyente reactivo a una composición de resina epoxi que incorpora un endurecedor, con lo que la duración en el bote es
15 prolongada y puede obtenerse una viscosidad adecuada para el procesado además de poder comunicar excelentes características oléctricas y mecánicas por endurecimiento de la composición.

20 Las composiciones de resina epoxi de esta invención comprenden:

- (A) un compuesto epoxi líquido que contiene 2 ó más grupos epoxi por molécula,
- 25 (B) un endurecedor del tipo de anhídrido de ácido y
(C) un producto de reacción obtenido por reacción de una resina fenoxi o de una resina epoxi de alto peso molecular con un éter glicidílico de un alcohol monohídrico y una sal metálica de un ácido carboxílico.

30 Las relaciones de los componentes se seleccionan de acuerdo con la procesabilidad y las características de los

**POOR
QUALITY**

1 productos endurecidos desecados.

5 La composición de resina epoxi habitualmente contiene de 40 a 80 partes en peso de (A) el compuesto epoxi líquido, 60 a 90 partes en peso de (B) el endurecedor de anhídrido de ácido y 60 a 20 partes en peso de (C) los productos específicos de reacción.

10 Los productos endurecidos de la composición de resina epoxi de esta invención presentan excelente resistencia al deterioro por fragilidad y excelente flexibilidad.

15 Se considera que la resina epoxi y la resina fenoxi o la resina epoxi de alto peso molecular no se encuentran en forma de simple mezcla sino que se encuentran en una estructura que contiene enlaces éter de las mismas, con lo que aumenta la resistencia al deterioro por fragilidad y la flexibilidad.

20 La viscosidad de la composición de resina epoxi de esta invención puede ser fácilmente ajustada a la viscosidad deseada para el procesado con objeto de comunicar excelente capacidad de conformación y formar productos endurecidos de la composición de resina epoxi con excelentes características mecánicas y eléctricas. Por consiguiente, las composiciones de resina epoxi son adecuadas para diversos procesos y fabricaciones tales como impregnación así como recubrimiento, colada y procesos de encolado.

25 Es posible mezclar una carga como fibras de vidrio, fibras orgánicas, mica y polvos inorgánicos u otros aditivos a la composición de resina epoxi.

30 Los compuestos epoxi líquidos con 2 ó más grupos epoxi utilizados en esta invención pueden ser diversos compuestos epoxi conocidos.

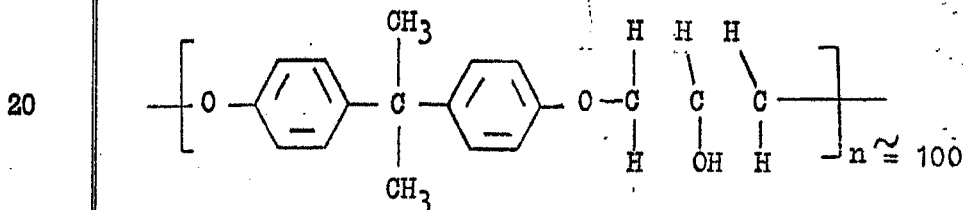
1 cíclico es inferior al 10 %, el efecto no es significativo
mientras que si hay más del 50 %, la duración en el bote es
defectuosamente corta.

8 Los endurecedores del tipo de anhídrido utilizados en
esta invención se encuentran preferiblemente en forma líquida
a la temperatura ambiente.

10 Los endurecedores del tipo de anhídrido adecuados in-
cluyen el anhídrido del ácido metilhexahidroftálico, el anhí-
drido del ácido metiltetrahydroftálico y el anhídrido del
ácido metilnádico.

15 Los éteres glicidílicos de alcoholes monohídricos ade-
cuados utilizados para la preparación del producto de reac-
ción (C) incluyen el éter butilglicidílico, el éter fenil-
glicidílico, el éter cresilglicidílico, el éter p-butylfenol-
glicidílico, etc.

Entre las resinas fenoxi adecuadas se encuentran pro-
ductos comerciales de fórmula:



(peso molecular: 30.000 aproximadamente).

25 Entre las resinas epoxi de alto peso molecular adecua-
das se encuentran productos comerciales tales como Epikote-
1004 y 1009 (Shell Chemical Co.) y mezclas de los mismos.

30 La resina fenoxi y/o la resina epoxi de alto peso mo-
lecular pueden incorporarse en una proporción de 1 a 30 par-
tes en peso por cada 100 partes en peso de éter glicidílico
de alcohol monohídrico.

1 Cuando se emplean más de 30 partes en peso, la viscosi-
dad de la composición de resina epoxi es demasiado alta y
la procesabilidad se deteriora mientras que cuando se emplea
5 menos de 1,0 partes en peso, las mejoras en la resistencia
al deterioro por fragilidad y en la flexibilidad no son sig-
nificativas en comparación con las de las resinas endureci-
das obtenidas empleando el compuesto epoxi líquido sin el
producto de reacción específico.

10 Las sales metálicas de ácidos carboxílicos adecuadas
incluyen las sales de cinc, manganeso, cobalto y níquel de
ácidos carboxílicos C₅-C₁₇ tales como ácido octílico, ácido
esteárico, ácido palmítico, ácido nafténico, ácido cáprico,
ácido enántico, ácido caproico, ácido mirístico y ácido láu-
rico.

15 Los productos de reacción (C) pueden obtenerse por adi-
ción del éter monoglicídilico y la sal metálica del ácido
carboxílico a la resina fenoxi o a la resina epoxi de alto
peso molecular, haciéndoles reaccionar a unos 110°C durante
2 a 3 horas en atmósfera de nitrógeno mientras se agita la
20 mezcla.

La temperatura de reacción óptima está comprendida en-
tre 100 y 120°C para comunicar excelente actividad catalíti-
ca.

25 La proporción de la sal metálica de ácido carboxílico
sobre el total de éter monoglicídilico y resina fenoxi o re-
sina epoxi de alto peso molecular está comprendida preferi-
blemente entre 0,2 y 1,0 %.

30 Cuando la proporción es superior al 1,0 %, la duración
en el bote de la composición es corta mientras que cuando es

1 inferior al 0,2 %, la gelificación es inconvenientemente lenta. El sistema puede ser estabilizado haciendo reaccionar los componentes en dichas condiciones.

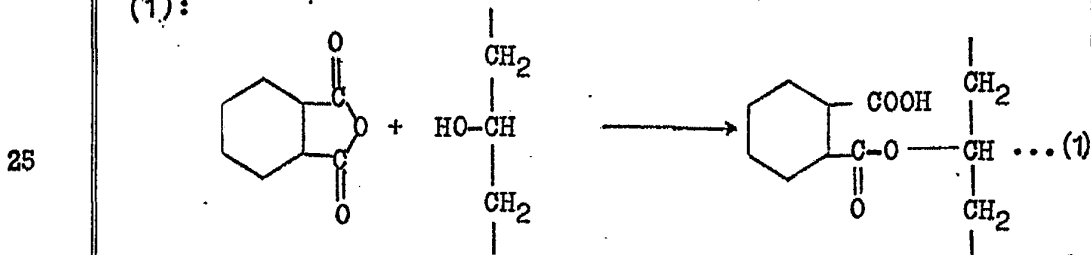
5 La composición de resina epoxi de esta invención puede obtenerse por incorporación del compuesto epoxi líquido, el anhídrido de ácido endurecedor y el producto de reacción en proporciones opcionales y preferiblemente en proporciones de 40 a 80 partes en peso/60 a 90 partes en peso/60 a 20 partes en peso, teniendo en cuenta la procesabilidad y las características del producto endurecido.

10 Se considera que la composición de resina epoxi de esta invención presenta excelente resistencia al deterioro por fragilidad y excelente flexibilidad porque el compuesto epoxi líquido y la resina fenoxi o la resina epoxi de alto peso molecular no se encuentran en forma de simple mezcla sino en forma de una estructura con unidades enlazadas.

15 Se cree que se producen las dos siguientes reacciones para formar la estructura con unidades enlazadas.

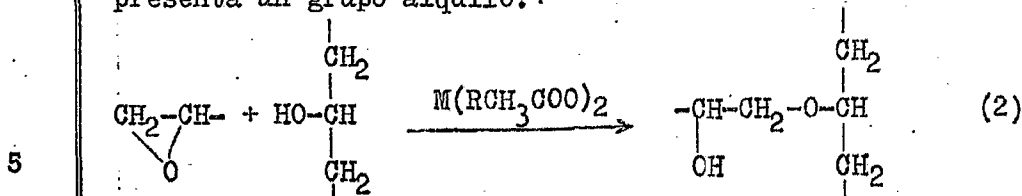
20 Una de ellas es la reacción del anhídrido de ácido con los grupos hidroxilo de la resina fenoxi o de la resina epoxi de alto peso molecular, como indica el esquema de reacción

(1):



30 La otra es la reacción de los grupos epoxi del compuesto epoxi líquido con los grupos hidroxilo de la resina fenoxi o de la resina epoxi de alto peso molecular, en presencia de la sal metálica del ácido carboxílico, como indica el

1 esquema de reacción (2), donde M representa un metal y R re-
presenta un grupo alquilo:



Los enlaces éter se forman en la reacción (2).

10 Los enlaces éter comunican una flexibilidad grande al
producto endurecido en comparación con los enlaces éster for-
mados durante el endurecimiento de la resina epoxi convencio-
nal con un anhídrido de ácido.

15 De acuerdo con esta invención, el compuesto epoxi lí-
quido se hace reaccionar con la resina fenoxi o con la resi-
na epoxi de alto peso molecular para formar una estructura
con unidades enlazadas y los enlaces éter formados por la
reacción comunican excelente resistencia al deterioro por
fragilidad y excelente flexibilidad al producto endurecido
de la composición de resina epoxi.

20 Las composiciones de resina epoxi de esta invención
presentan excelente procesabilidad debido a que la viscosi-
dad de la composición puede ser fácilmente ajustada a volun-
tad y los productos endurecidos de la composición de resina
epoxi presentan excelentes características mecánicas y eléc-
tricas, por lo que las composiciones de resina epoxi son
25 adecuadas para diversas fabricaciones tales como impregna-
ción, recubrimiento, colada y encolado.

También es posible mezclar una carga tal como fibras
de vidrio, fibras orgánicas, mica y polvos inorgánicos u
otros aditivos con la composición de resina epoxi.

30 A continuación se incluyen ciertos ejemplos y refe-
rencias con fines solamente ilustrativos, que en modo alguno

1 son limitativos.

REFERENCIA 1

5 Se obtiene una composición de resina epoxi mezclando uniformemente 80 partes en peso de Epikote-828 (manufactura- do por Shell Chemical Co.), 85 partes en peso de anhídrido de ácido metilhexahidroftálico como endurecedor y 20 partes en peso de éter glicídlico de etilenglicol.

10 (1) La composición de resina epoxi se cuece a 150°C du- rante unas 50 horas para obtener un producto cocido. (En la Referencia 2 y Ejemplos 1 a 5, cada una de las composiciones se cuece a 150°C durante 16 horas).

15 La resistencia a los impactos y las características me- cánicas (resistencia y alargamiento) y eléctricas (pérdida dieléctrica, $\tan \delta$ %) del producto cocido se miden y se in- cluyen en la Tabla I.

20 (2) Se mide la variación de la viscosidad de la compo- sición de resina epoxi a 50°C mediante el viscosímetro Brookfield fabricado por Tokyo Keiki K.K. Los resultados se encuentran en la Tabla II.

25 (3) Una bobina para una máquina giratoria, con un arro- llamiento de cuatro capas aislado con lámina o cinta Nomex (manufacturada por DuPont) se impregna con la composición de resina epoxi en un tanque cerrado provisto de una bomba de vacío, bajo una presión reducida de unos 5 mm Hg.

La composición de resina epoxi reactiva que impregna la bobina se cuece a 150°C en una estufa para obtener una bobina recubierta.

30 Se miden las características de pérdida dieléctrica y voltaje de la bobina recubierta conectando unos electrodos a la misma. Los resultados se encuentran en la Tabla II.

REFERENCIA 2

1 Se obtiene una composición de resina epoxi mezclando
uniformemente 80 partes en peso de Epikote 828 (manufactu-
rado por Shell Chemical Co.), 80 partes en peso de anhídri-
do de ácido metilhexahidroftálico como endurecedor, 0,5 par-
tes en peso de 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol como acele-
rante endurecedor y 20 partes en peso de éter diglicídico
de etilenglicol.

EJEMPLO 1

10 Una mezcla de 37 partes en peso de éter cresilglicídico,
3 partes en peso de resina fenoxi (manufacturada por
la Union Carbide Chemical) y 0,3 partes en peso de octoato
de cinc se calienta a 110°C durante 2 ó 3 horas, en atmós-
fera de nitrógeno, para hacer reaccionar sus componentes y
después la mezcla se enfría a la temperatura ambiente. Des-
pués la mezcla de reacción se disuelve en 80 partes en peso
de anhídrido de ácido metilhexahidroftálico y se añaden al
producto de la reacción 60 partes en peso de Epikote-828
(manufacturado por Shell Chemical Co.) para obtener una com-
posición de resina epoxi.

EJEMPLO 2

25 Una mezcla de 16 partes en peso de éter cresilglicídico,
4 partes en peso de Epikote-1009 (manufacturado por
Shell Chemical Co.) y 0,3 partes en peso de octoato de cinc
se calienta a 110°C durante 2 ó 3 horas, en atmósfera de ni-
trógeno, para hacer reaccionar sus constituyentes y después
la mezcla se enfría a la temperatura ambiente. Después la
mezcla de reacción se disuelve en 85 partes en peso de anhí-
drido de ácido metiltetrahidroftálico y 40 partes en peso de
Epikote-828 (manufacturado por Shell Chemical Co.) y 40 par-

1 tes en peso de Araldite CY-175 (manufacturado por Ciba-Geigy) para obtener una composición de resina epoxi.

EJEMPLO 3

5 Una mezcla de 50 partes en peso de éter cresilglicídico, 10 partes en peso de resina fenoxi (manufacturada por Union Carbide Chemical) y 0,3 partes en peso de octoato de manganeso se calienta a 110°C durante 3 horas en atmósfera de nitrógeno para hacer reaccionar sus constituyentes y después la mezcla se enfría a la temperatura ambiente. Después
10 la mezcla de reacción se disuelve en 85 partes en peso de anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico, 30 partes en peso de Epikote-828 (fabricado por Shell Chemical Co.) y 10 partes en peso de Araldite CY-180 (fabricado por Ciba-Geigy) para obtener una composición de resina epoxi.

EJEMPLO 4

15 Se calienta a 120°C durante 3 horas, en atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 26 partes en peso de éter glicídico de para-butilfenol, 4 partes en peso de resina fenoxi (manufacturada por Union Carbide Chemical) y 0,2 partes en
20 peso de estearato de cinc y después la mezcla se enfría a la temperatura ambiente. Después la mezcla de reacción se disuelve en 90 partes en peso de anhídrido de ácido metilnádico y 70 partes en peso de Epikote-828 (manufacturado por Shell Chemical Co.) para obtener una composición de resina
25 epoxi.

EJEMPLO 5

30 Se calienta a 120°C durante 3 horas, en atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 21 partes en peso de éter cresilglicídico, 21 partes en peso de éter fenilglicídico y 8 partes en peso de resina fenoxi (manufacturada por Union

1 Carbide Chemical) y 0,3 partes en peso de octoato de cobalto
y después la mezcla se enfría a la temperatura ambiente. Des-
pués la mezcla de reacción se disuelve en 80 partes en peso
5 de anhídrido del ácido metiltetrahidroftálico y 30 partes en
peso de Epikote-828 (manufacturado por Shell Chemical Co.) y
20 partes en peso de Araldite CY-175 (manufacturado por Ciba-
Geigy) para obtener una composición de resina epoxi.

De acuerdo con los ensayos de la Referencia 1, se de-
terminan las características de las composiciones de resina
10 epoxi de la Referencia 2 y de los Ejemplos 1 a 5. Los resulta-
dos se encuentran en las Tablas I a IV.

TABLA I

Características de los productos obtenidos por endurecimiento
de la composición de resina epoxi

Composi- ción de resina epoxi	Resisten- cia alim- pacto (kg. cm/cm ²) (JISK-6705)	Ensayos tensiles, ASTM D-638-52T		Características eléctricas	
		Resisten- cia (kg/mm ²)	Alarga- miento (%)	tang δ Δ a 25°C.	tang δ Δ a 150°C
Referen- cia 1	2,5	4,6	1,9	0,47	12,5
20 2	3,5	6,0	2,5	0,35	13,4
Ej. 1	3,5	6,0	2,0	0,30	5,5
2	4,0	6,5	2,5	0,30	5,0
3	3,5	6,0	2,2	0,25	5,8
4	3,5	6,0	2,2	0,30	6,0
28 5	4,0	6,8	2,5	0,30	5,0

1

TABLA II

Variación de la viscosidad de la composición de resina epoxi a 50°C

5

<u>Composición de resina epoxi</u>	<u>Iniciación</u>	<u>1 día</u>	<u>2 días</u>	<u>5 días</u>	<u>7 días</u>	<u>9 días</u>
Referencia 1	38	42	54	70	110	210
2	110	370	gelificación			
Ejemplo 1	27	30	45	63	105	170
2	35	48	68	78	115	210
3	30	34	43	72	110	175
4	43	50	64	72	110	190
5	38	45	58	70	110	185

10

TABLA III

15

Características eléctricas de la estructura aislada de un modelo de bobina

20

<u>Composición de resina epoxi</u>	<u>$\Delta \text{tang } \delta$ (%)</u>
Referencia 1	4,13
2	3,50
Ejemplo 1	1,57
2	0,92
3	1,46
4	1,23
5	0,90

25

Nota/ $\Delta \text{tang } \delta$ = diferencia entre $\text{tang } \delta$ a 3KV/mm y $\text{tang } \delta$ a 1 KV/mm.

30

TABLA IV

Tiempo de gelificación

<u>Composición de resina epoxi</u>	<u>Tiempo de gelificación a 150°C</u>
Referencia 1	12 horas
2	26 minutos
Ejemplo 1	20 minutos
2	14 minutos
3	18 minutos
4	22 minutos
5	14 minutos

En las tablas de características de los productos obtenidos por endurecimiento de las composiciones de resina epoxi de los ejemplos, se observa que la resistencia a los impactos y al alargamiento son excelentes y la resistencia al deterioro por fragilidad y la flexibilidad mejoran considerablemente en comparación con las de los productos convencionales de las Referencias 1 y 2.

En las características del producto con una estructura aislante formada a partir de las composiciones de resina epoxi de los ejemplos se observa que las características de $\tan \delta$ -voltaje de los productos de los ejemplos son considerablemente superiores a las de las referencias.

Por consiguiente, los productos de los ejemplos forman capas más aislantes y presentan excelente adhesividad.

Además, las composiciones de resina epoxi presentan una viscosidad adecuada, larga duración en el bote y excelente procesabilidad junto con ventajas económicas.

Como se ha indicado, las composiciones de resina epoxi de esta invención presentan características de los productos

1 endurecidos superiores, para formar excelentes estructuras
aislantes y presentan excelentes características eléctricas
y mecánicas en comparación con las composiciones convencio-
nales de resinas epoxi.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para la preparación de una
composición de resina epoxi para productos flexibles, que
comprende:

a) hacer reaccionar una resina fenoxi o una resina
epoxi de alto peso molecular con un éter glicídico de un
alcohol monohídrico y una sal metálica de un ácido carboxi-
lítico, para obtener un producto (A)

15 b) combinar el producto (A) procedente de la etapa
anterior con.

B) un compuesto epoxi líquido que contiene 2 ó más
grupos epoxi por molécula y

c) un endurecedor del tipo de anhídrido de ácido.

20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde la composición comprende de 40 a 80 partes en peso
de (A) el compuesto epoxi líquido, de 60 a 90 partes en pe-
so de (B) el endurecedor del tipo de anhídrido de ácido y
de 20 a 60 partes en peso del producto de reacción.

25 3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1
ó 2, donde el compuesto epoxi líquido es un compuesto epoxi
del tipo de bisfenol.

30 4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1
ó 2, donde el compuesto epoxi líquido es una mezcla de un

1 compuesto epoxi del tipo de bisfenol y un compuesto epoxi
alíciclico de fórmula.

5 5. Un procedimiento según las reivindicaciones
1, 2, 3 ó 4, donde el endurecedor del tipo de anhídrido de
ácido se encuentra en forma líquida a la temperatura ambien-
te.

10 6. Un procedimiento según las reivindicaciones
1, 2, 3, 4 ó 5, donde el producto de reacción se obtiene
por reacción de 100 partes en peso del éter glicídílico del
alcohol monohídrico con 1 a 30 partes en peso de la resina
fenoxi y/o de la resina epoxi de alto peso molecular, en
presencia de la sal metálica del ácido carboxílico en una
proporción de 0,2 a 1,0 % sobre el peso total de la sustan-
cia reaccionante.

15 7. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE
RESINA EPOXI.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de dieciocho pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 23 junio 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



25

30