



264570

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS ENDURECIBLES
A BASE DE RESINAS EPOXIDICAS Y ANHIDRIDOS POLICARBOXILICOS",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido el empleo de anhídridos policarboxílicos,
como anhídrido ftálico, anhídrido maleico, el aducto de anhídri-
do maleico y metilciclopentadieno, anhídrido hexahidroftálico,
anhídrido piromelítico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhí-
drido dicloromaleico y anhídrido hexafluoroendometilen-tetra-
hidroftálico, como endurecedores para epoxirresinas. Mezclas
a base de epoxirresinas y tales anhídridos policarboxílicos
pueden ser transformadas mediante endurecimiento en productos
infusibles y resistentes a los productos químicos, con buenas
propiedades mecánicas; el endurecimiento de las mezclas, no

5.

10.

264570



5.

obstante, hace necesario un calentamiento a temperaturas más altas durante considerables intervalos de tiempo. Por esta razón es usual adicionar a tales mezclas endurecibles como aceleradores aminas terciarias, como por ejemplo bencildimetilamina o tris(dimetilaminometil)fenol, o carbonatos de aminas terciarias, como por ejemplo el 2-etilhexoato de tris(dimetilaminometil)fenol que acortan el tiempo de endurecimiento. Por la adición de estos aceleradores es disminuída, no obstante, generalmente también la duración de uso ("tiempo de almacenamiento") de las mezclas endurecibles de un modo indeseable.

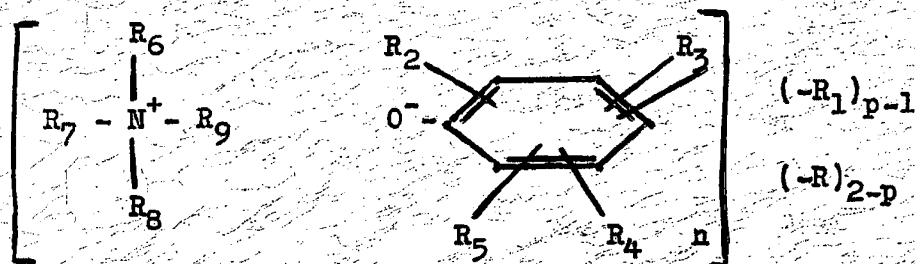
10.

Ahora bien, se ha encontrado sorprendentemente que se puede aumentar de modo oportuno la relación de tiempo de almacenamiento a tiempo de endurecimiento y que al efecto en algunos casos se puede acortar aun ulteriormente el tiempo de endurecimiento, utilizando en lugar de aminas terciarias como aceleradores para el endurecimiento de anhídridos de epoxirresinas ciertos fenatos de amonio substituídos.

15.

Por lo tanto, constituyen objeto de la presente invención mezclas endurecibles a base de compuestos epoxídicos con una equivalencia epoxídica encima de 1 y anhídridos di- o bien policarboxílicos, cuyas mezclas contienen además como aceleradores de endurecimiento un fenato de amonio substituído de fórmula general I:

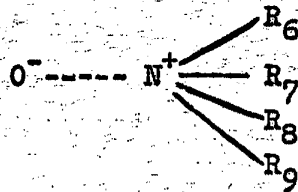
20.





264570

en la que los radicales R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 simbolizan respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo alkilo, un grupo alcoxi, o un grupo de fórmula



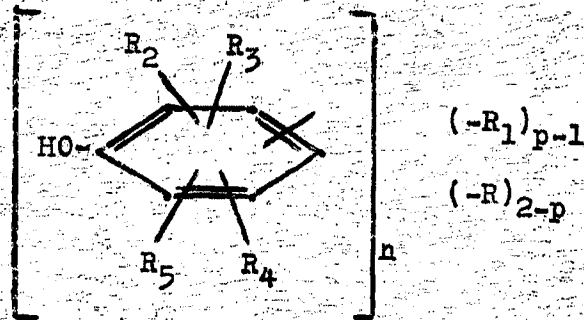
- 5. a cuyo efecto los radicales R_2 y R_3 , o bien R_4 y R_5 además juntamente pueden significar también un anillo de benceno condensado, en el cual los radicales R_6, R_7 y R_8 significan un grupo alkilo, hidroxialkilo, o aralkilo, preferentemente con 1 - 8 átomos de carbono, y el radical R_9 un átomo de hidrógeno, un grupo alkilo, hidroxialkilo, o aralkilo, preferentemente con 1 - 8 átomos de carbono en la que R simboliza un radical alifático con n valencias libres, n un número entero por el valor de por lo menos 1, p un número entero por el valor de 1 o 2, siendo el producto $n \cdot p$ por lo menos = 2.
- 10.
- 15.

Los compuestos de fórmula general I pueden ser obtenidos calentando juntamente un fenol de fórmula general

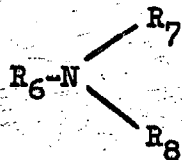
II



264570 1 FEB 1954

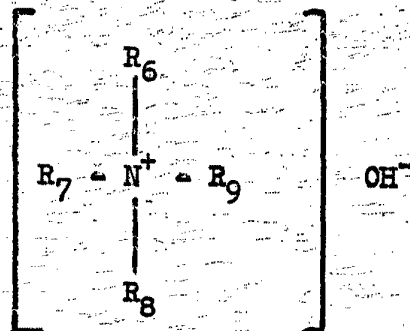


con una amina terciaria de fórmula general III



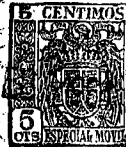
o un hidróxido amónico cuaternario de fórmula general

IV



5. a cuyo efecto los símbolos $\text{R}_1 - \text{R}_9$, R , n y p en las fórmulas II - IV tienen el mismo significado que en la fórmula I.

Como fenoles de fórmula II que entran en consideración



264570

5. para la preparación de los fenatos amónicos que sirven como aceleradores, se indica: o-, m-, p-cresol, xilenoles, alfa-naftol, beta-naftol, o-, m-, p-nitrofenol, o-, m-, p-clorofenol, pirocatequina, resorcina, guayacol, bis(p-hidroxifenil)-metano, bis(p-hidroxifenil)-dimetilmetano (= bisfenol A), y particularmente el propio fenol.

10. Como aminas terciarias o hidróxidos amónicos cuaternarios de fórmula III, o bien IV, que entran en cuenta para la preparación de los fenatos amónicos que sirven como aceleradores, se indica: trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, triamilamina, trietanolamina, 2-dietilaminoetanol, bencildimetilamina, bencildietilamina y hidróxido tetrametilamónico. Los compuestos epoxídicos contenidos en las mezclas endurecibles según el invento presentan una

15. equivalencia epoxídica encima de 1, es decir contienen, calculado sobre el peso molecular medio, γ grupos de epóxido, a cuyo efecto γ es un número entero o quebrado mayor que 1.

20. Con los métodos usuales para la preparación de compuestos poliepoxídicos, como es sabido, son obtenidas por regla general, mezclas de compuestos con pesos moleculares que se diferencian entre sí, a cuyo efecto las mezclas contienen, además, una porción de compuestos, cuyo grupos epoxídicos en posición final han sido parcialmente hidrolizados. Por lo tanto, la equivalencia epoxídica de compuestos

25. poliepoxídicos no debe ser un número entero por el valor de por lo menos 2, si bien en todo caso tiene que ser mayor que 1,0.

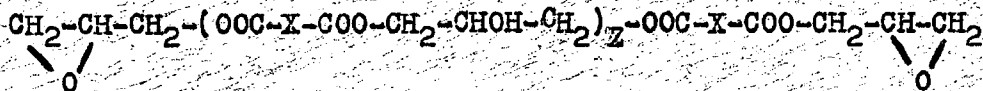
30. Como compuestos epoxídicos de la naturaleza antes definida entran en consideración, por ejemplo: diolefinas epoxidadas, dienos o dienos cíclicos, como óxido de butadieno,



264570

- 1,2,5,6-diepoxihexano, y 1,2,4,5-diepoxidociclohexano; dióxido de vinilciclohexeno, dióxido de dicitlopentadieno; ésteres carboxílicos epoxidados insaturados dielefinicamente, como el 9,10,12,13-diepoxiestearato de metilo, polibutadienos epoxidados; el éster dimetílico del ácido 6,7,10,11-diepoxihexadecan-1,16-dicarboxílico, compuestos epoxidados con dos radicales de ciclohexenilo, como el bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) dietilenglicólico, y el carboxilato de 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano. Además compuestos poliepoxídicos básicos, como son obtenidos mediante transposición de diaminas alifáticas o aromáticas primarias o secundarias, como anilina, o 4,4'-di-(mono-metilamino)-difenilmetano, con epiclorhidrina, en presencia de álcali.
- 5.
- 10.
15. Entran en cuenta, además, ésteres poliglicídicos, como son accesibles mediante transposición de un ácido dicarboxílico con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico y, particularmente, de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftilendicarboxílico, ácido difenil-o-o'-dicarboxílico, bis-(p-carboxi-fenil)-éster étilenglicólico, y otros. Se indica por ejemplo adipinato de diglicidilo y ftalato de diglicidilo, así como ésteres diglicídicos que corresponden a la fórmula media
- 20.
- 25.

264570



en la que significan X un radical hidrocarburo aromático, como un radical fenileno, y z un número pequeño, entero o quebrado.

5. Además entran en consideración éteres poliglicídicos como son accesibles mediante eterificación de un alcohol bivalente, o bien polivalente, o difenol, o bien polifenol con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol-1,2, propilenglicol-1,3, butilenglicol-1,4, pentadiol-1,5, hexandiol-1,6, hexantriol-2,4,6, glicerina y, particularmente de difenoles o bien polifenoles, como resorcina, pirocatequina, hidroquinona, 1,4-dioxi-naftalina, productos de condensación de fenol-formaldehido, bis(4-oxifenil)-metano, bis(4-oxifenil)-metilfenilmetano, bis(4-oxifenil)-tolilmetano, 4,4'-dioxidifenilo, bis(4-oxifenil)-sulfona, y particularmente, de 2,2-bis(4-oxifenil)-propano.

15. Se indica éteres etilenglicoldiglicídicos y éteres resorcinoldiglicídicos, así como éteres diglicídicos que corresponden a la fórmula media



20. en la que significan X un radical aromático y z un número pequeño entero o quebrado.

- 9 - 264570



- droftálico y 100 partes de una epoxirresina con un contenido epoxídico de 5,0 equivalentes epoxídicos/kg, preparada mediante condensación de epíclorhidrina y bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano en presencia de álcali. Las mezclas son calentadas y agitadas hasta que hayan quedado homogéneas, siendo entonces medidos los tiempos de endurecimiento a 90°C. A base de las resistencias al calor mecánicas (A.S.T.M.) de las pruebas endurecidas se verifica, si el endurecimiento está terminado. Los tiempos mínimos necesarios respectivamente para el endurecimiento completo están indicados en la tabla siguiente. Para finalidades comparativas han sido medidos igualmente los tiempos de endurecimiento bajo condiciones de endurecimiento, por lo demás idénticas, pero sin acelerador, así como con un acelerador conocido, o sea tris(dimetilaminometil)fenol. Las cantidades en acelerador [fenato amónico, o bien tris(dimetilaminometil)fenol] han sido dosificadas en cada caso de manera que en la mezcla endurecible siempre estaba presente una cantidad de nitrógeno amínico de aproximadamente la misma cantidad.

TABLA I

Acelerador	ninguno	tris(dimetilaminometil)-fenol	Fenato amónico de bencildimetilo		Fenato triamínamónico	
Partes de acelerador por 100 partes de resina	0	1	3	4	3	4
Tiempo de endurecimiento a 90°C	más que 3 días	6 horas	88 min	76 min	220 min	204 min
Resistencia a calor mecánica (A.S.T.M.) en °C	-	117	110	113	103	104



264570

EJEMPLO 2.

Se prepara mezclas a base de 77 partes de anhídrido hexahidroftálico, 4 partes de acelerador y 100 partes de una epoxirresina preparada mediante condensación de epíclorhidri-
5. na y bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano en presencia de álcali, con un contenido epoxídico de 5,0 equivalentes epoxídicos por kg. Para cada mezcla es determinado el tiempo de endurecimiento a 90°C, además el "tiempo de almacenamiento" a 50°C, es decir el intervalo de tiempo, dentro del cual la
10. mezcla todavía es fundible, o bien apta para su uso.

El endurecimiento se considera como completo tan pronto que la resistencia a calor mecánica (A.S.T.M.) de los cuerpos de moldeo haya alcanzado su valor óptimo. Los "tiempos de almacenamiento" y tiempos de endurecimiento
15. logrados con diversos fenatos amónicos nuevamente propuestos como aceleradores en la Tabla II son comparados con los "tiempos de almacenamiento" y tiempos de endurecimiento que han sido logrados con los aceleradores conocidos tris(dimetilaminometil)-fenol y tri(2-etilhexoato) de tris(dimetila-
20. minometil)fenol.

Se desprende además que la Tabla II que la relación de tiempo de almacenamiento a tiempo de endurecimiento con empleo de los nuevos aceleradores por regla general es esencialmente más elevado, es decir más favorable que
25. con empleo de los aceleradores conocidos.

Los fenatos amónicos substituidos, utilizados como aceleradores son preparados, mezclando las cantidades indicadas en la tabla de fenol y amina, o compuesto amónico cuaternario, entre sí, y calentando las mezclas obtenidas durante
30. una hora a 70°C.

264570



Fenol	ento	Relación tiempo de almacenamiento/tiempo de endurecimiento; horas.
tris(dimetilaminom		3,2
tri(2-etilhexoato)		4,5
metilaminometil)fe		
Fenol (1 mol		8,1
p-cresol (1 mol)		8,8
alfa-naftol (1 mol		9,2
fenol (1 mol)		8,5
p-cresol (1 mol)		8,8
fenol		6,8
p-nitrofenol (1 mo		6,9
p-clorofenol (1 mo		
p-cresol (1 mol)		7,1
alfa-naftol (1 mol		
resorcina (1 mol)		
bisfenol A (1 mol)		8,0
fenol (1 mol)		9,6
fenol (1 mol)		6,0

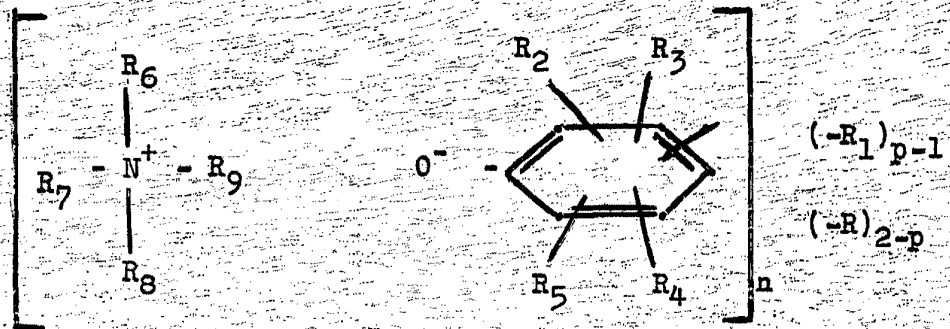


12- 264570

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente inglesa Nº 3757/60, solicitada en 2 de febrero de 1.960 y completada el

- 5. 1. Procedimiento para la obtención de mezclas endurecibles a base de resinas epoxídicas y anhídridos policarboxílicos, concretamente mezclas endurecibles a base de compuestos epoxídicos con una equivalencia epoxídica encima de 1 y anhídridos di- o bien policarboxílicos,
- 10. caracterizados por el hecho de que las mezclas contienen, además, como aceleradores de endurecimiento, un fenato amónico sustituido de fórmula general



en la que los radicales R₁, R₂, R₃, R₄, y R₅ simbolizan respectivamente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, o un grupo de fórmula

15.

