



2 DIC. 307052

307052

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRECONDENSADOS ENDURECIBLES MEDIANTE EL CALOR", a favor de la razón social suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Conocidos son los precondensados, endurecibles termicamente, a base de resinas epoxidas y endurecedoras, como por ejemplo aminas aromaticas. Su empleo ofrece en diversos campos de aplicación técnica (por ejemplo en el campo de las masas prensadas y en el campo del polvo concretado), notables ventajas sobre el empleo de simples mezclas de resina epoxida y endurecedores. Con el empleo de mezclas de resinas epoxidas y endurecedores, como resinas de fenol, dicianidamida, aminas aromaticas o anhídrido de ácido piromelítico como polvo de concreción en remolino, por ejemplo según las patentes britá-

5.

10.



1964

307052 307052

nicas nº 888.207 o 904.397, se presenta la grave desventaja de que en el lecho de concreción en remolino se produce una separación de la mezcla, de modo que no está asegurada la obtención de recubrimientos homogéneos y dotados de propieda-

- 5. des mecánicas uniformemente buenas. Para remediar este defecto se proponía en la patente alemana nº 1.127.257, para la preparación de recubrimientos protectores, rociar, sobre las superficies calentadas de cuerpos metálicos, precondensados pulverulentos a base de resinas epóxicas y endurecedores, como
- 10. por ejemplo endurecedoras de amina. El empleo de tales precondensados como polvo de concreción elimina efectivamente los defectos que se presentan con el empleo de mezclas de resinas epóxicas y endurecedores, pues las partículas tienen composición uniforme y en consecuencia durante la aplicación del polvo de concreción, por ejemplo en el procedimiento del lecho
- 15. fluente o mediante rociado electrostático, no puede producirse ninguna separación de la mezcla por causa de diferencia de densidad de los componentes. Sin embargo, los precondensados a base de resinas epóxicas y aminas que se conocen hasta ahora
- 20. tienen diversas desventajas, que hasta el presente les han obstaculizado el paso, especialmente para su empleo como polvo de concreción. Los precondensados de resinas epóxicas fluidas a temperaturas ambiente y diaminodiarilalcanos, como el 4,4'-diaminodifenilmetano, están descritos por ejemplo en la
- 25. patente alemana nº 1.061.067 y se emplean en ella para la preparación de masas de moldeo. Pero los condensados previos de este tipo tienen solo limitada capacidad de almacenamiento; su punto de fusión aumenta constantemente a causa del progre-

307052



307052

- so de la reticulación, de modo que ya al cabo de varias semanas de almacenamiento estos productos se han vuelto inútiles para formar buenos recubrimientos por el procedimiento de concreción o sinterización. Además, las resinas epóxicas líquidas de peso molecular bajo, de las que se derivan estos precondensados conocidos, son menos aptas, aún para la protección de la superficie, que las resinas epóxicas fusibles, de peso molecular alto y sólidas a temperatura ambiente. La preparación de precondensados a base de resinas epóxicas sólidas a temperatura ambiente y de aminas aromáticas conocidas como endurecedores, tales como el 4,4'-diaminodifenilmetano, tropieza por otra parte, a causa de la reactividad relativamente grande de tales aminas, con dificultades debidas a que la preparación del condensado previo debe efectuarse a temperatura elevada o respectivamente superior al punto de fusión de la resina epóxida. Asimismo debe efectuarse por encima de la temperatura de fusión de la resina epóxida la incorporación de pigmentos y de materias de relleno; sobre todo para grandes partidas en escala técnica, resulta en estas operaciones extremadamente difícil impedir una gelificación prematura.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Con el empleo de partidas pequeñas no se ha logrado ciertamente, en los experimentos publicados antes, preparar precondensados endurecibles térmicamente y a base de resinas epóxicas sólidas y diaminas aromáticas, como el 4,4'-diaminodifenilmetano, ni probar su aptitud como polvo de concreción. Así, con el procedimiento de concreción en remolino se obtuvieron recubrimientos de estabilidad ciertamente buena frente a los productos químicos, pero de flexibilidad prácticamen-
- 25.

307052

307052



te insuficiente. A esta desventaja se une la dificultad de controlar la precondensación, y la insuficiencia, para especificaciones estrictas, de la estabilidad de almacenamiento del precondensado.

5. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que se obtienen precondensados de resina epóxida y endurecedor endurecibles por medio del calor, que no presentan las desventajas antes citadas de los precondensados conocidos y que son aptos para la preparación de polvos de concreción, si se hace reaccionar una resina epóxida, y preferentemente una resina epóxida fusible, sólida a la temperatura ambiente, con determinados fosfatos o fosfonatos de aminoarilo, en caliente y evitando la gelificación.

10. Son aptos los fosfatos de aminoarilo que contienen un grupo amino primario por lo menos, y de preferencia 2 grupos aminos primarios, unidos a radicales arilo.

15. Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para preparar precondensados endurecibles térmicamente y a base de compuestos poliepóxidos y aminas aromáticas, los cuales sirven particularmente para la preparación de polvos de concreción. El procedimiento de este invento se caracteriza por hacerse reaccionar con calentamiento a 30° C por lo menos, y preferentemente en el intervalo de temperatura de 30° a 120°C, pero evitando una gelificación, compuestos epóxidos con un equivalente epoxídico mayor de 1, y en particular éteres poliglicidílicos fusibles, sólidos a la temperatura ambiente, de polifenoles o polialcoholes, o ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, con ésteres de ácido
- 20.
- 25.

307052

307052



5. fosfórico que contengan por lo menos un grupo amino-ariloxi o amino-arilo unido a fósforo o ésteres de ácido fosfónico que contengan por lo menos un grupo amino primario, y preferentemente por lo menos dos, unidos a radicales arilo. para formar un producto de adición fusible, sólido a la temperatura ambiente y endurecible por medio del calor.

10. Los compuestos epóxidos empleados de acuerdo con el invento poseen un equivalente epoxídico mayor de 1, o sea que contienen, en relación al peso molecular medio, x grupos epóxidos, siendo x un número entero o fraccionario mayor que 1.

15. Con los métodos ordinarios para preparar compuestos poliepóxidos se obtienen, como es sabido, por lo general mezclas técnicas de compuestos con pesos moleculares que difieren entre sí, y al mismo tiempo las mezclas contienen además una porción de compuestos cuyos grupos epóxidos terminales están hidrolizados parcialmente. El valor determinado analíticamente para la equivalencia epoxídica de tales mezclas técnicas no necesita ser por lo tanto un número entero por valor de 2 a lo menos, pero en todo caso ha de ser mayor de 1,0.

20. Como compuestos epóxidos del tipo que se ha definido antes entran particularmente en consideración los compuestos con más de un grupo glicidílico en la molécula. Cabe citar, a título de ejemplo, los compuestos poliepóxidos básicos, como los que se obtienen mediante reacción de diaminas alifáticas o aromáticas, primarias o secundarias, como la anilina, la toluidina, el 4,4'-diaminodifenilmetano, el 4,4'-di-(mono-metilamino)-difenilmetano o la 4,4'-diaminodifenil-

307052

307052

12



sulfona, con epíclorohidrina en presencia de álcali.

5. Entren además en consideración ésteres poliglicídicos como los que son asequibles por medio de la reacción de un ácido dicarboxílico con epíclorohidrina o diclorohidrina en presencia de álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido succínico o el ácido adípico, y en particular de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido ftálico o el ácido tereftálico. Merecen mención, por ejemplo, el adipinato de diglicidilo y el ftalato de diglicidilo.

10. Se emplean con predilección éteres poliglicídicos como los que son asequibles por medio de esterificación de un alcohol bivalente o polivalente o de un difenol o polifenol con epíclorohidrina o diclorohidrina, en presencia de álcali.
15. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,4-butilenglicol, el 1,5-pentandiol, el 1,6-hexandiol, el 2,4,6-hexantriol y la glicerina; de N-arildialcanolaminas, como la N-fenildietanolamina, la N-fenil-di-2-propenolamina y la N-(o-tolil)-dietanolamina; y en particular de difenoles o respectivamente polifenoles, como la resorcina, el pirocatequina, la hidroquinona y la 1,4-dihidroxi-naftalina, y de productos de condensación de formaldehído y fenol del tipo de los resoles o las novolacas, el bis-[p-hidroxifenil]-metano, el bis-[p-hidroxifenil]-metilfenilmetano, el bis-[p-hidroxifenil]-tolilmetano, el 4,4'-dihidroxifenilo, la bis-[p-hidroxifenil]-sulfona y en particular el bis-[p-hidroxifenil]-dimetilmetano.
- 20.
- 25.

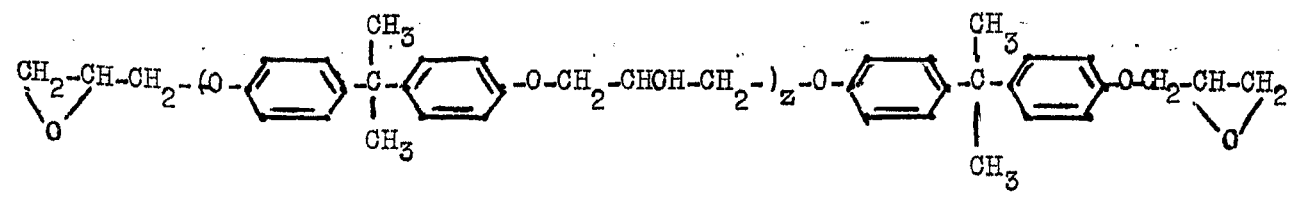
307052

307052



4.2.11C. 1964

Son aptas en particular las resinas epóxicas sólidas a temperatura ambiente, por ejemplo las que se obtienen por reacción de epíclorohidrina con bis(p-hidroxifenil)dimetilnetano (bisfenol A) en presencia de álcali y que poseen un contenido de epóxido de 1,9 a 0,25 equivalentes de epóxido, aproximadamente, por Kg. Tales resinas epóxicas corresponden por ejemplo a la fórmula media



10. en que \bar{z} significa un número pequeño, entero o fraccionario, por valor de 2 a 12. Estas resinas tienen punto de fusión o de reblandecimiento en la gama de 65 a 155° C aproximadamente. Para ciertos fines de empleo, sin embargo, son también aptas la resinas epóxicas fluidas a temperatura ambiente, por ejemplo el éter poliglicidílico de bisfenol A con un contenido epóxido de 3,8 a 5,8 equivalentes de epóxido por kg.

Pueden emplearse además resinas epóxicas esterificadas con ácidos carboxílicos y que contienen todavía grupos epóxidos libres. En concepto de ácidos carboxílicos esterificados entran aquí en consideración los ácidos grasos superiores, en particular los ácidos grasos insaturados a base de aceites secantes, como el ácido de gacate de linaza, y asimismo los ácidos de resinas y los ácidos policarboxílicos, como el ácido sebácico, el ácido ftálico, el ácido cítrico, etc.

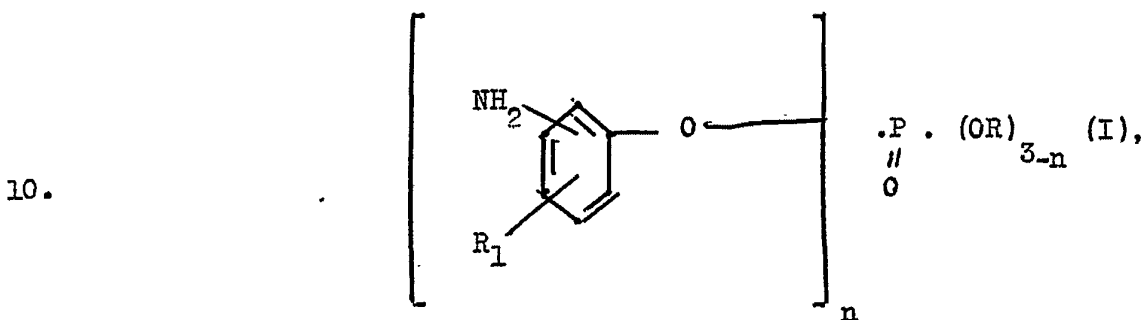
307052

307052



Pueden emplearse asimismo mezclas de dos o más de las resinas epóxicas que se han citado antes.

En concepto de fosfatos de aminoarilo, con un grupo amino primario a lo menos, que pueden servir para la preparación de los nuevos precondensados de este invento, son aptos, por ejemplo, los fosfatos de aminoarilo de la fórmula



en que los radicales

15. R significan radicales arilo iguales o diferentes, R₁ significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo. y n significa un número entero por valor de 1 a 3.

Como tales fosfatos de aminoarilo de la fórmula (I) cabe citar a título de ejemplo:

- 20.
- el fosfato de tris(4-aminofenilo),
 - el fosfato de 4,4'-diamino-trifenilo,
 - el fosfato de 4-tercibutil-4',4''-diamino-trifenilo,
 - el fosfato de 3,3'-diamino-3''-N-dimetilamino-trifenilo,
 - el fosfato de bis(4-aminofenil)bisfenililo
- 25.
- el fosfato de 3-etilamino-4-metil-4',4''-diamino-trifenilo y

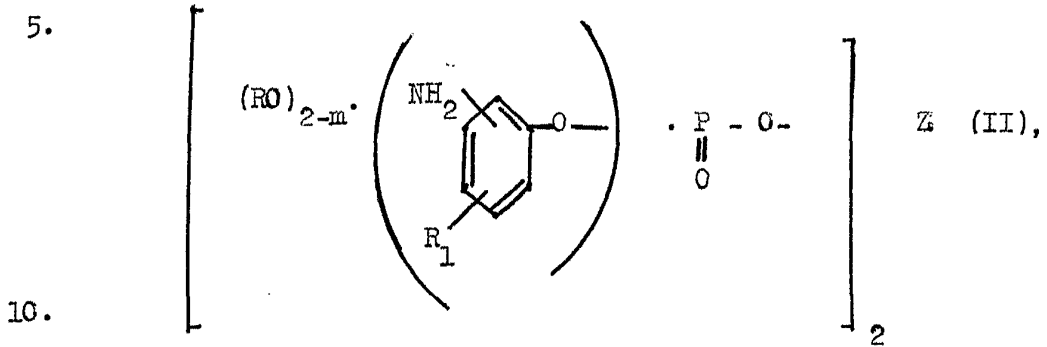


307052

307052

-el fosfato de bis(4-aminofenil)-2-naftilo.

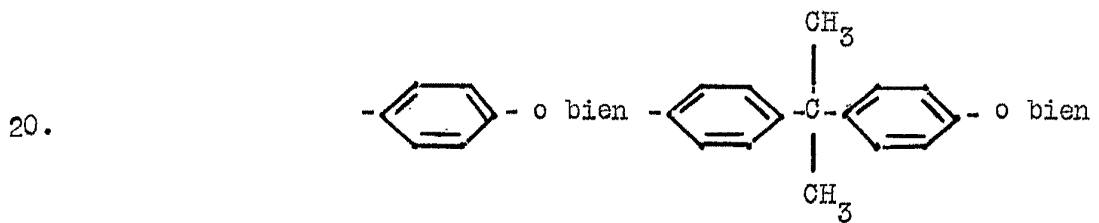
Asimismo son aptos, por ejemplo, los fosfatos de aminoarilo de la fórmula



en que los radicales

R significan radicales arilo iguales o diferentes,
 Z representa un radical aromático bivalente, mono-
 nuclear o polinuclear, como por ejemplo un radi-
 cal de la fórmula

15.



en que

307052

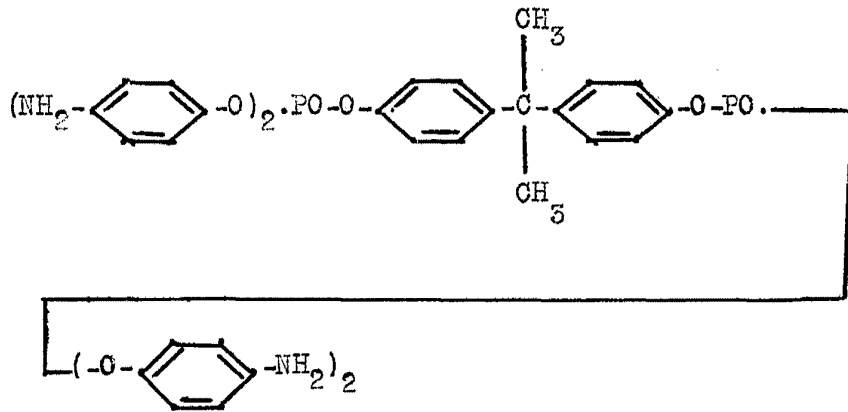
307052



R₁ significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo y

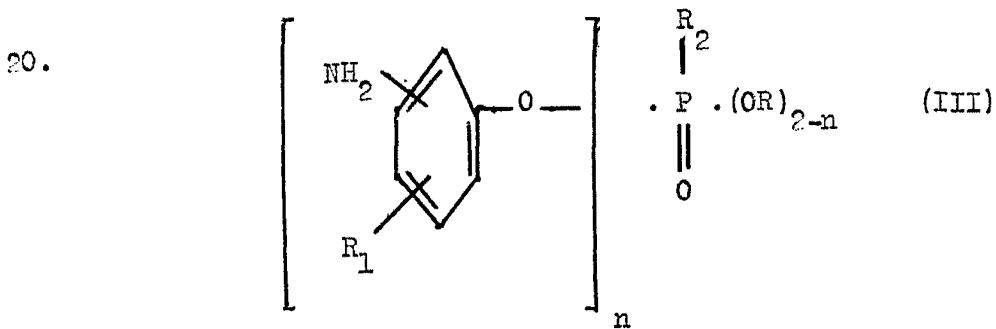
m significa el número 1 o 2.

5. Como ejemplo de un fosfato de aminoarilo de la fórmula (II) cabe citar el compuesto de la fórmula



10.

15. Son además aptos, por ejemplo, los fosfonatos de aminoarilo de la fórmula



25.

en que los radicales

R significan radicales arilo iguales o diferentes, R₁ significa un átomo de hidrógeno o un radical alqui-

30.

307052

307052



1964

lo, R_2 significa un radical arilo o aralquilo y n significa un número entero por valor de 1 o 2.

Merece mención, por ejemplo, el fosfonato de bis-(4-aminofenil)bencilo.

5.

La preparación de fosfatos o fosfonatos de aminoarilo de las fórmulas (I) a (III), que en parte constituyen nuevos compuestos, está descrita en la solicitud de patente suiza nº 14.453/63, del 25 de noviembre de 1963 (Caso 5392).

10.

En el cuadro de la solicitud que aquí se presenta, no se pide ninguna protección para los fosfatos o fosfonatos de aminoarilo en sí o respectivamente su procedimiento de preparación.

15.

En lugar de los fosfatos o fosfonatos de aminoarilo de las fórmulas (I) a (III) pueden emplearse también, para la preparación de los precondensados de este invento, derivados de dichos compuestos en los que una parte de los grupos amino ha sido convertida, por reacción con compuestos reactivos, en grupos amido, grupos imido, grupos N-oxialquilo, etc.

20.

No obstante, los derivados de este tipo deben contener siempre, todavía, un grupo amino primario libre, por lo menos. Para la preparación de esos derivados sólo sirven, por lo tanto, los fosfatos o fosfonatos de aminoarilo de las fórmulas (I) a (III) que presentan por lo menos dos, y preferentemente por lo menos tres, grupos amino primarios.

25.

Los fosfatos de aminoarilo se emplean por lo general en cantidades que por 1 equivalente de grupos epóxidos del compuesto poliepóxido existan 0,2 a 2,0 y preferentemente 0,75 a 1,25, átomos activos de aminonitrógeno.



307052 307052

- Empleando compuestos poliepóxidos sólidos a temperatura ambiente, la preparación de los precondensados se efectúa por lo general mediante simple fusión conjunta de la resina epóxida y el fosfato de aminoarilo, hasta que se forma una solución homogénea, y tratamiento térmico consecutivo de la fusión, por ejemplo en el intervalo de temperatura de 80° a 120° C. El tratamiento térmico puede realizarse en presencia de materias adicionales mezcladas, como materias de relleno y/o pigmentos y/o agentes tixotrópicos. La elección de la temperatura y el tiempo de actuación del calor dependen, entre otras cosas, de la naturaleza de la resina epóxida y del fosfato de aminoarilo que se empleen, de su proporción molar y también de la presencia de materias de relleno. Con una acción del calor demasiado prolongada e intensa, se corre el peligro de que la fusión pase directamente al estado gelificado, infusible. La interrupción de la reacción en el momento oportuno puede realizarse mediante rápido enfriamiento hasta la temperatura ambiente o por lo menos hasta temperatura inferior a 40-50° C, por ejemplo vertiendo la fusión sobre chapas en capa delgada. A continuación, la fusión solidificada puede pulverizarse, por ejemplo en un molino de mazos. Los precondensados obtenidos tienen extraordinaria estabilidad de almacenamiento, que en el ensayo abreviado a 50° C, por ejemplo, es de más de 1000 horas. Esta buena estabilidad térmica permite la incorporación ulterior de materias adicionales, como pigmentos y cargas de relleno, a temperaturas elevadas. Sumamente buena es la estabilidad de almacenamiento de los precondensados que se derivan de fosfatos de aminoarilo o fosfonatos de aminoarilo que,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

307052

307052



DIC. 1964

además de un grupo amino primario por lo menos, contienen por lo menos un grupo amido o imido.

5. Cuando se emplean resinas epóxicas fluidas a temperatura ambiente, que por lo general son más reactivas que las resinas epóxicas sólidas, debe tenerse especial cuidado de que la condensación no llegue hasta el estado gelificado infusible. La disolución del fosfato de aminoarilo de la resina epóxida fluida se efectúa convenientemente, o bien a la temperatura ambiente, o bien con aportación de calor lo más breve posible,
10. hasta la disolución completamente homogénea, y con rápido enfriamiento consecutivo. El tratamiento térmico de las soluciones así obtenidas se realiza convenientemente en el intervalo de temperatura de 25° a 50° C, hasta alcanzar el estado fusible, sólido a la temperatura ambiente. La estabilidad de almacenamiento de estos precondensados es sin embargo menos buena que la estabilidad de almacenamiento de los precondensados derivados de resinas epóxicas sólidas.
- 15.

20. Los precondensados de resina epóxida y endurecedor preparados según este invento pueden, sin otros aditivos y por simple calentamiento a temperaturas más altas, de 150° a 180° por ejemplo, transformarse con grandísima rapidez en masas de moldeo endurecidas o recubrimientos que tienen excelentes propiedades mecánicas.

25. Sobre todo los nuevos precondensados preparados a base de resinas epóxicas sólidas a la temperatura ambiente son aptos para preparar polvos de concreción para el campo de la protección superficial. A fin de formar un recubrimiento proceptor, se aplica el polvo de concreción sobre la super-

- 14 -
307052



307052

5. ficie que se ha de proteger, por ejemplo una superficie metálica, y mediante la acción del calor se le funde y al mismo tiempo se le endurece, formando una capa coherente. En el conocido procedimiento de la concreción en remolino se introduce en un recipiente cerrado un cuerpo metálico calentado previamente, por ejemplo, y se le muele dentro del recipiente al mismo tiempo que se mantiene en movimiento dentro de éste una gran cantidad del polvo de concreción, por medio de una corriente gaseosa, como si fuera un líquido. El cuerpo metálico cede así calor al polvo de concreción adyacente y hace que éste se funda y se endurezca. Según otro método, el polvo de concreción se rocía en frío sobre la superficie metálica calentada que se ha de proteger, en la atmósfera ordinaria y por medio de una pistola adecuada, en ocasiones con empleo de un campo electrostático. Para lograr buenas propiedades de la película, se aplica luego por lo general un endurecimiento ulterior, por ejemplo a 180°C.

- 10.
- 15.
20. Los recubrimientos así obtenidos tienen gran flexibilidad y dureza superficial, al mismo tiempo que son insensibles a los impactos deformantes. Presentan además gran brillo, buena estabilidad frente a los productos químicos, escasa pérdida por abrasión y buena adherencia.

25. Los nuevos precondensados de este invento pueden sin embargo emplearse también en todos los demás campos técnicos en que se utilizan precondensados de resina endurecibles térmicamente. Pueden así servir para preparar resinas de laminación, adhesivos y particularmente masas de moldeo. Para el empleo en el campo de las masas de moldeo son parti-



307052

307052

cularmente aptos los precondensados que se derivan de resinas epóxicas fluídas a la temperatura ambiente.

- Para preparar los polvos de concreción o las masas de moldeo listos para el uso se incorporan todavía al componente de resina materias de relleno y/o pigmentos y/o agentes tixotrópicos. Como materias de relleno para el polvo de concreción son aptas las materias finamente pulverizadas, como el dióxido de titanio (rutilo) o el polvo de SiO_2 . Como aditivo tixotrópico sirve por ejemplo el dióxido de silicio finamente dividido y con gran superficie interna, que se halla en el comercio con la marca registrada "AEROSIL".
- 5.
- 10.

- Como materias de relleno para las masas de moldeo sirven los materiales de relleno fibrosos o pulverulentos, como amianto, fibras de vidrio, mica, creta en polvo, caolín, cuarzo en polvo, polvo metálico u óxidos metálicos, Aparte de materiales de relleno, se pueden añadir también colorantes, estabilizadores, plastificantes, desmoldeadores y otras materias modificadoras. La adición puede efectuarse por ejemplo a la solución o la fusión del fosfato de aminoarilo en la resina epóxida, antes todavía de la preparación del condensado previo. En grupos mezcladores apropiados, como por ejemplo laminadoras mezcladoras o máquinas amasadoras, la disolución o fusión homogénea de la amina y de la resina epóxida puede realizarse simultáneamente con la mezcla del material de relleno.
- 15.
- 20.
- 25.
- Los precondensados pueden prepararse también in situ sobre otros substratos, como por ejemplo tejidos de fibra de vidrio. Se originan entonces los llamados "prepregs", que son estables en el almacenamiento y que se pueden prensar para formar lami-



307052 307052

nados, mediante acción del calor y con presión y modelación.

El material de relleno y otros aditivos pueden, por otra parte, incorporarse también, por ejemplo mediante molturación en un molino de bolas, al producto sólido precon-

5.

densado, obtenido por tratamiento térmico.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso. Las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

10.

Para la preparación que se describe en estos ejemplos de los condensados previos según el invento, se emplearon los siguientes fosfatos o fosfonatos de aminoarilo:

Producto I: fosfato de tris(4-aminofenilo)

15.

La instalación empleada para llevar a cabo la reacción consistía en un matraz de sulfonación de 3 tubuladuras, provisto de agitador, termómetro, tubo para nitrógeno, cerrable, suplemento de destilación, refrigerador descendente de aire con codo para cambiar el colector en vacío (codo según Anschütz-Thiele) y baño de aceite y que podía conectarse a una bomba de chorro de agua o a una bomba de distribuidor giratorio.

20.

A base de 326 g (1,0 mol) de fosfato de trifenilo, 327 g (3,0 mol) de 4-aminofenol y 10 g de dispersión de hidruro sódico en aceite mineral (NaH al 47%) se preparó bajo nitrógeno y mediante calentamiento en un baño de aceite a 165°, una fusión que contenía todavía en suspensión una gran parte del 4-aminofenol. Reduciendo la presión hasta 15-16 Torr se suscitó la destilación del fenol originado en la reacción. La

25.



307052

307052

temperatura de la mezcla reaccional subió entonces desde 123° al principio hasta 159°. En el curso de 2 horas y 35 minutos se destilaron 237,4 g (2,53 moles) de fenol. Al cabo de un tiempo total de reacción de 3 horas y 50 minutos y destilando durante los últimos 30 minutos a 172° y 0,4 Torr, se eliminaron en total 263,9 g (2,81 moles) de fenol.

5. La fusión se solidificó en forma cristalina y, después de desmenuzada, se la disolvió en una mezcla de 150 g de ácido clorhídrico al 30% y 400 cc de agua, se le añadieron 3 g de carbón activo y se la filtró. Refrigerando con hielo, barriendo con nitrógeno y agitando enérgicamente se instiló una solución de 250 g de NaOH en 500 g de agua, lo que hizo que se precipitara el producto de la reacción. Las aguas madres, fuertemente alcalinas, contenían el 4-aminofenol no reaccionado.

10. Se separó por succión la substancia precipitada en forma cristalina y se la lavó con agua desionizada hasta que no se percibieron más iones de cloro en el filtrado. Después de secar (17 horas a 70° y 20 Torr) se obtuvieron 253 g (rendimiento del 68,2 %, en relación al fosfato de trifenilo) de cristales incoloros, con punto de fusión 152-155°.

15. El producto obtenido consta de fosfato de tris(4-aminofenilo), de la fórmula

20.

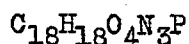


25.

12 DIC 1955

307052 307052

Para el análisis se secó durante 6 horas más a 78° y 0,2 Torr, sobre pentóxido fosfórico. Punto de fusión de la substancia de análisis, 153-155°.



Peso molecular, 371,33

5.	calculado: C	58,22 %	hallado: C	58,05%
	H	4,89 %	H	4,95%
	N	11,32 %	N	11,07%

Producto II: fosfato de 4,4'-diamio-trifenilo

10. En la instalación empleada para preparar el producto I se fundieron conjuntamente bajo nitrógeno 326,2 g (1,0 mol) de fosfato de trifenilo, 219,3 g (2,0 moles) de 4-aminofenol y 1,0 g de dispersión de hidruro sódico en aceite mineral (NaH al 47%).

15. En el curso de 4 horas se aumentó gradualmente la temperatura de la mezcla reaccional de 138 a 152° y se mantuvo la presión a 16-18 Torr. Durante los últimos 20 minutos se completo la destilación del fenol originado en la reacción mediante descenso de la presión hasta 0,25 Torr. Se obtuvieron en total, mediante la destilación, 183,9 g (1,96 moles) de fenol.

20.

25. El producto cristalino de la reacción fue disuelto en una mezcla de 250 cc de ácido clorhídrico al 30% y 800 cc de agua, tratado con carbón activo y filtrado. De la solución clara y límpida se obtuvo, mediante instilación de 1000 g de NaOH al 25% y mientras se enfriaba con hielo y se barría enér-

307052



21C. 1964

307052

gicamente con nitrógeno, un precipitado cristalino incoloro, que se lavó 6 veces con 500 cc de agua cada vez y se secó durante 16 horas a 70° y 20 Torr.

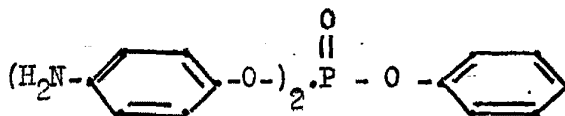
Rendimiento: 305,2 g (85,8 % en relación al fosfato

5. de trifenilo)

Punto de fusión: 118-123°.

Contenido de amina: 5,5 equivalentes de grupos NH₂ por Kg (calculado, 5,62 moles/kg).

10. El producto obtenido consistía predominantemente en fosfato de 4,4'-diamino-trifenilo, de la fórmula



25. Producto III: fosfonato de bis(4-aminofenil)bencilo

20. En la instalación utilizada para preparar el producto I se hicieron reacción 68,1 g (0,21 moles) de éster difenílico del ácido bencilfosfónico con 48,0 g de 4-aminofenol (0,44 moles) en presencia de 1,1 g de dispersión de hidruro sódico en aceite mineral (NaH al 47%). En el curso de 3 horas y 20 minutos se destiló en vacío, con una temperatura del baño de aceite de 180 a 200°, el fenol originado y la mayor parte del 4-aminofenol excedente.

25. El producto bruto que quedó como residuo fué disuelto en una mezcla de 50 cc de ácido clorhídrico al 36% y

307052 307052 12 DIC 1952



150 cc de agua, tratado con carbón activo y filtrado. La solución oscura, límpida, se instiló despacio y agitando en una solución de 150 g de NaOH en 1200 cc de agua, se separó por succión el precipitado cristalino, se le lavó para excluir las sales y se le volvió a precipitar de la misma manera.

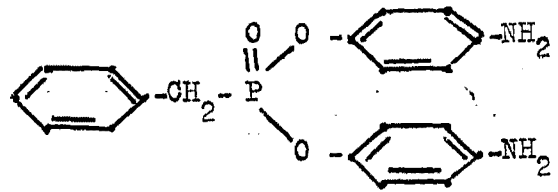
5. Se obtuvo, con un rendimiento de 15,0 g, una sustancia cristalina e incolora, que, para el análisis, se reprecipitó con éter a partir de cloroformo y se secó durante 3 horas a 78° y 20 Torr sobre pentóxido fosfórico.

10. Punto de fusión: 137-143°.

Análisis del nitrógeno: calculado para C₁₉H₁₉O₃N₂P N 7,91%
hallado N 8,1%

El producto obtenido consta de fosfonato de bis(4-aminofenil) bencilo, de la fórmula

15.



20.

Producto IV: Imida a base de 1 mol aproximadamente de anhídrido de ácido hexahidroftálico y 1 mol de fosfato de tris(4-aminofenilo);

25.

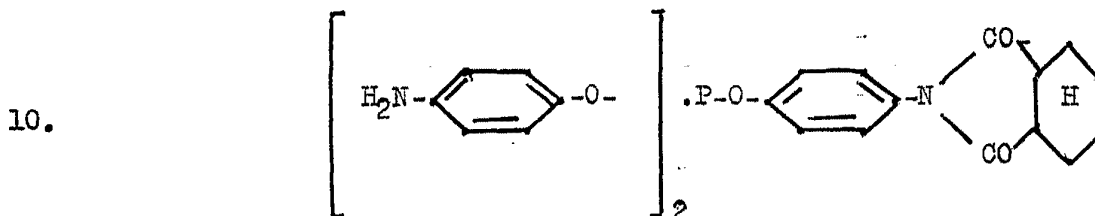
En un aparato de destilación se fundieron bajo nitrógeno, por calentamiento a 145°, 834 g (2,25 moles) de fosfato de tris(4-aminofenilo) (= producto I) y 328,5 g (2,14 moles) de anhídrido de ácido hexahidroftálico. En el curso de



307052 307052

55 minutos se aumentó gradualmente la temperatura de la mezcla reaccional hasta 205° y se destiló en corriente de nitrógeno el agua desdoblada.

- 5. Se obtuvieron 1115 g de un producto de reacción amorfo, con punto de fusión de 60° y un contenido de amina de 3,78 equivalentes de grupos NH₂ por kg, que constaba en esencia del compuesto de la fórmula



- 15. Producto V: Producto de aducción de 2 moles aproximadamente de óxido de propileno a 1 mol de fosfato de tris(4-aminofenilo)

- 20. En un aparato agitador provisto de refrigerador de reflujo y por cuya camisa de refrigeración circulaba una salmuera de 0° a -5°, se hicieron fundir bajo nitrógeno 100 g (0,27 moles) de fosfato de tris(4-aminofenilo) (= producto I). Con una temperatura del baño de aceite de 160°, se instilaron 34,8 g (0,60 moles) de óxido de propileno, con tal rapidez que nunca se observara más que un ligero reflujo. Para esta instilación se necesitaron alrededor de 3 horas. Al cabo de 35 minutos más no se producía ya en el refrigerador condensación de ninguna especie: El óxido de propileno añadido ha-
- 25.

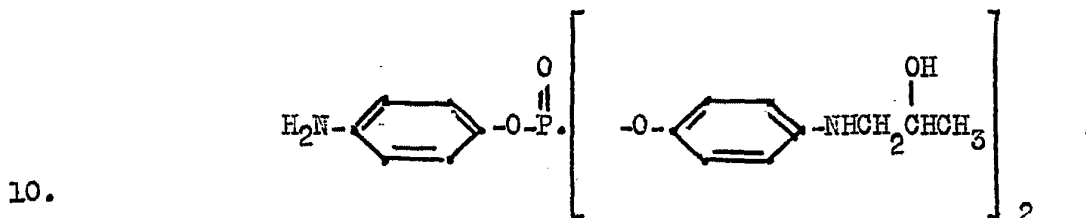


307052

120
307052

bía reaccionado por completo.

5. El producto bruto de la reacción, ligeramente pegajoso a temperatura ambiente, tiene un contenido de amina de 5,99 equivalentes de grupos amínicos por kg y un contenido de hidroxilo de 3,74 equivalentes de grupos hidroxílicos por kg; consta en esencia del compuesto de la fórmula



EJEMPLO 1

15. 30 g de un éter poliglicidílico sólido a la temperatura ambiente (preparado mediante condensación de 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano en presencia de lejía sódica acuosa) con un contenido de epóxido de 2,1 equivalentes de epóxido por kg y un punto de fusión de 50° aproximadamente, se fundieron a 80° junto con 11 g de fosfato de tris(4-aminofenilo) (= producto 1) y se agitaron bien durante 3 minutos. Sin proseguir la agitación, se mantuvo la fusión en un baño de aceite
20. a temperatura de 80° y se tomaron muestra de las que se determino el punto de fusión.

Al cabo de 5 minutos, el punto de fusión, medido en un banco calefactor de Kofler, era de 71° y el contenido

307052

307052



1984

de epóxido era de 1,48 equivalentes de epóxido por kg, o sea 80% del valor inicial.

5. Al cabo de 20 minutos, el punto de fusión era de 85° y el contenido de epóxido era de 1,27 equivalentes de epóxido por kg, lo que corresponde el 69% del valor inicial.

10. En este punto se apartó el baño de aceite; depositando el condensado previo en agua fría, se le refrigeró rápidamente hasta 50° y a continuación se le sometió a un tratamiento térmico superior a 50°. Al cabo de 14 horas el punto de fusión era de 104° y el contenido de epóxido del condensado previo era de 1,04 equivalente de epóxido por kg.

E J E M P L O 2

15. En una laminadora de tres rodillos se trituraron a 125-140° 70 g del éter poliglicídico empleado en el ejemplo 1, 20 partes de dióxido de titanio (rutilo) y 3,5 g de dióxido de silicio finamente dividido y con gran superficie interna, que se expende en el comercio con la marca registrada "AEROSIL". A esta fusión se añadieron a 120° y se mezclaron bien 40 g de un éter poliglicídico preparado por condensación de 2,2-bis(p-hidroxifenil)-propano con epíclorohidrina
20. en presencia de lejía sódica acuosa, que tenía un contenido de epóxido de 1,1 equivalente de epóxido por kg y un intervalo de fusión de 70 a 80°. Por último, se desliaron 17 g del producto II, obtenido por esterificación de fosfato de trifenilo con 2 moles de 4-aminofenol, constituido predominantemente por fosfato de 4,4'-diamino-trifenilo y que tenía un con-
- 25.



3070 52 30

- tenido de 5,5 equivalentes de grupos amino por kg y un punto de fusión de 118-125°. Para formar un precondensado, se agitó todavía 10 a 15 minutos más a 120° y luego se vertió la fusión, en espesor de una capa de 5 a 10 mm, sobre una chapa de aluminio. Después en enfriamiento, se molió el producto en un molino de pitones y se le tamizó hasta un tamaño granular de 100 a 150 micras. El precondensado con carga de relleno que así se obtuvo presentó un punto de reblandecimiento de 74-77°, medido en un banco calefactor de Kofler.
- 5.
10. Para la preparación de recubrimientos por el procedimiento de concreción en remolino se le puede emplear directamente del modo que sigue: unas chapas de hierro tratadas con chorro de arena, de tamaño 1 x 70 x 150 mm y que se han calentado previamente a 180°, se recubren con el polvo de precondensado por el procedimiento de la concreción en remolino y se endurece la capa calentando durante 20 minutos a 180°. En un recubrimiento así preparado, de 420 micras de espesor, se midió una dureza pendular según Perazoz de 360 segundos y un índice de profundidad según Erichsen (DIN 53 156) de 5,7 mm. Los recubrimientos se sometieron además al ensayo con el aparato de prueba de impacto de Niesen, que está descrito en la obra del doctor Felix Wilborn "Procedimientos físicos y técnicos de ensayo de barnices y de sus materias primas", 1953, volumen II, pag. 642.
- 15.
- 20.
25. Este aparato lleva la designación "Aparato de ensayo por impacto para capas de barniz L 121" y lo construye la casa Elektro-Physik, de Köln-Riehl.
- La prueba consiste en dejar que una bola de 20 mm



307052 307052

- de diámetro, cargada con un peso de 1 o 2 kg, caiga desde diversa altura, elegible, sobre la capa de barniz o sobre el lado posterior de la chapa recubierta. De este modo se produce por impacto una deformación de la chapa y de la capa de barniz. Se parte de una altura pequeña de caída y del peso más pequeño y se van aumentando una y otro hasta que aparecen grietas en la película. Como índice del ensayo se indica el máximo de altura de caída y de peso en que la película se mantiene todavía indemne.
- 5.
10. Resultando del ensayo del impacto: 1 kg/90 cm.
- El ensayo de la adherencia de los recubrimientos se efectuó doblando uniformemente en 90°, junto a un borde agudo y en 2 a 3 segundos, las chapas de hierro recubiertas. Con este método de ensayo, los recubrimientos obtenidos por el procedimiento de concreción en remolino se doblan siempre en la zona de flexión, a causa del espesor relativamente grande de las capas, de modo que éstas pueden desprenderse ahí con facilidad. En cambio, en la zona limitante no afectada se producen claras diferencias en la capacidad de desprendimiento de los recubrimientos, las cuales permiten deducciones sobre la capacidad de adherencia.
- 15.
20. Con revestimientos de mala adherencia es posible hacer penetrar con poco esfuerzo entre los revestimientos y el substrato una cuchilla de acero y desprender grandes trozos,
25. Con los recubrimientos de buena adherencia, esto no es posible. Ejerciendo gran esfuerzo, el recubrimiento salta en pequeñas partículas únicamente de la zona marginal.

307052

307052

12



La adherencia del recubrimiento obtenido en este ejemplo resultó buena según este método de ensayo. Además, el recubrimiento no experimentó ninguna alteración después de hervirlo durante 6 horas en agua desionizada.

5. Para comparación, se preparó un precondensado a base de la resina epóxida empleada antes y 4,4'-diaminodifenilmetano y se probó su aptitud para la preparación de recubrimientos por el procedimiento de la concreción en remolino:

10. Para preparar el precondensado se procedió en lo posible exactamente igual que para la preparación antes descrita de un precondensado empleando fosfato de 4,4'-diaminotrifenílo; pero al final se añadieron 10 g de 4,4'-diaminodifenilmetano en lugar de los 17 g de fosfato de 4,4'-diaminotrifenílo utilizados en aquel caso. Además, la fusión tuvo
15. que verse ya al cabo de 3 minutos, a 110° y en capa delgada, sobre un soporte de chapa de aluminio, enfriado con agua a 10°, pues de otro modo se hubiera producido una reticulación completa y la resina epóxida hubiera pasado al estado insoluble e infusible. El punto de reblandecimiento del precondensado así constituido, metido en un banco calefactor de Kofler,
20. resultó ser de 110 a 115°.

25. De manera análoga a la descrita antes se recubrieron con este precondensado, por el procedimiento de la concreción en remolino, chapas de hierro (de 1 x 20 x 150 mm) tratadas con chorro de arena, que se endurecieron luego a 180° durante 20 minutos. En los recubrimientos obtenidos, de 300 a 400 micras de espesor, se midió una dureza pendular según Persoz de 270 segundos y un índice de profundidad según Erichsen



307052

307052

de 0,7 mm.

El resultado de la prueba de impacto descrita antes, con el aparato de Niesen, resultó ser de 1 kg/40 cm.

5. La adherencia observada en la prueba que se ha descrito antes resultó buena, pero en el campo adyacente a la zona de flexión pudieron desprenderse partículas sueltas con facilidad perceptiblemente mayor que en el recubrimiento obtenido a base del precondensado de resina epóxida y de fosfato de 4,4'-diaminotrifenílo.

10. La ebullición durante 6 horas en agua desionizada no causó ninguna modificación del recubrimiento.

E J E M P L O 3

15. Para preparar un precondensado, se procedió de manera análoga a la del ejemplo 2, pero añadiendo al final, en lugar de los 17 g de fosfato de 4,4'-diaminotrifenílo que allí se incluían, 25,2 g de la imida a base de 1 mol de anhídrido de ácido hexahidroftálico y 1 mol de fosfato de tris(4-amino-fenil) (= producto IV) y agitando durante 10 minutos a 120°. Se vertió la fusión sobre una chapa de aluminio, en capa de 5 a 10 mm de espesor, y después del enfriamiento se la molió
20. como en el ejemplo 2 hasta un tamaño granular de 100 a 150 micras.

El punto de reblandecimiento del precondensado, medido en un banco calefactor de Kofler, fué de 86-89°.

25. El precondensado mostraba buena estabilidad en almacenamiento, y en la prueba abreviada resultó todavía apto

307052

307052



para el empleo como polvo de concreción en remolino después de un almacenamiento de 1000 horas a 50°.

Para la preparación de recubrimientos por el procedimiento de concreción en remolino se le empleó de la manera siguiente:

5.

De manera análoga a la expuesta en el ejemplo 2 se recubrieron con el precondensado, por el procedimiento de concreción en remolino, chapas de hierro (1 x 70 x 150 mm) tratadas con chorro de arena y se endureció el recubrimiento durante 20 minutos a 180°. En un recubrimiento así obtenido, de 270 micras de espesor, se midió una dureza oenclular según Persoz de 355 segundos y un índice de profundidad según Eriksen de 0,9 mm. La adherencia del recubrimiento resultó buena en la prueba descrita en el ejemplo 2. La ebullición durante 6 horas en agua desionizada no causó ninguna alteración del recubrimiento.

10.

15.

EJEMPLO 4

20.

25.

30 g de un éter poliglicidílico sólido a la temperatura ambiente (preparado por condensación de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con epoclorohidrina en presencia de lejía sódica acuosa), con un contenido de epóxido de 2,1 equivalentes de epóxido por kg y un punto de fusión de 50° aproximadamente, y 25 g de la imida a base de 1 mol de anhídrido de ácido hexahidroftálico y 1 mol de fosfato de tris(4-aminofenilo) (= producto IV) se fundieron conjuntamente a 80° y se agita-

307052

307052



1964

ron bien durante 2 minutos. Luego, sin agitar, se mantuvo a 80° y se fué tomando una muestra cada 10 minutos. No se produjo reacción exotérmica y la fusión que existía al principio se solidificó. Al cabo de 10 minutos a 80°, una muestra presentó un punto de fusión de 94° y el contenido de epóxido del precondensado resultó ser de 1,0 equivalente de epóxido por kg, lo que corresponde al 61% del valor inicial.

5. Este precondensado era fácilmente soluble en una mezcla de 5 partes de éter monoetílico de etilenglicol y 1 parte de n-butanol.

10. Al cabo de 35 minutos a 80°, el punto de fusión de una muestra era de 120° y la condensación había ya progresado tanto que el producto ya no resultaba completamente soluble en la mezcla disolvente antes citada de éter monoetílico de etilenglicol y n-butanol.

15. E J E M P L O 5

Se fundieron conjuntamente a 80° y se agitaron bien durante 5 minutos 80 g del éter poliglicídilico empleado en el ejemplo 4 y 21,5 g del producto de aducción de unos 2 moles de óxido de propileno a 1 mol de fosfato de tris(4-amino fenilo) (= producto V). Sin proseguir la agitación, se mantuvo luego la fusión en un baño de aceite a temperatura de 80° y a intervalos se tomaron muestras de las que se determinó el punto de fusión y el contenido de epóxido.

20. Al cabo de 40 minutos se midió un punto de fusión

25.



307052

307052

12

de 85°, y el contenido de epóxido de la muestra era de 1,05 equivalentes de epóxido por kg, lo que constituye el 65,5 del valor inicial.

5. Al cabo de 80 minutos a 80°, el punto de fusión de la muestra era de 100° y el contenido de epóxido era de 0,80 equivalentes de epóxido por kg, lo que constituye el 48,5 del valor inicial.

10. El precondensado últimamente citado tenía buena estabilidad en el almacenamiento. En una prueba abreviada en la que la temperatura de almacenamiento fue de 50°, el punto de fusión del precondensado subió en 1000 horas hasta 126°; el producto así envejecido se fundía todavía por completo y pudo ser endurecido mediante calentamiento a 180°.

15. E J E M P L O 6

20. Se agitaron/a ^{bien} 70°, durante 5 minutos, 80 g de un éter poliglicídilico fluido a la temperatura ambiente, con un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes de epóxido por kg y preparado mediante condensación de 2,2-bis(p-hidroxifenil) propano con epiclorohidrina en presencia de lejía sódica acuosa, más 5l,5 g de la imida a base de 1 mol de anhídrido de ácido hexahidroftálico y 1 mol de fosfato de tris-(4-aminofenilo) (= producto IV). La solución obtenida en enfrió 30°, lo más rápidamente posible, vertiéndola sobre una lámina de chapa de aluminio enfriada con agua a 10°.



307052

307052

5. Mediante un tratamiento térmico ulterior a 30°, se originó al cabo de 21 horas, a partir de la mezcla fluída al principio, un precondensado sólido con punto de fusión de 60°. Después de 33 horas más a 30°, el punto de fusión del precondensado subió hasta 85°. Este precondensado resultó estable a temperatura ambiente durante varias semanas; almacenado a 30°, el punto de fusión subió todavía en unos 15° en el curso de 1000 horas.

10. Se hizo un polvo con una parte de este precondensado y se le esparció en capa delgada sobre una chapa de hierro. Mediante calentamiento breve a 180° de la chapa así tratada, se originó una película de buenas propiedades mecánicas.

E J E M P L O 7

15. Mediante agitación a 70° durante 5 minutos se disolvieron 38,5 g de fosfonato de di(4-aminofenil)-bencilo (= producto III) en 80,0 g del éter poliglicidílico fluído a temperatura ambiente que se empleó en el ejemplo 6. La solución obtenida se enfrió, tal como se ha expuesto en el ejemplo 6, lo más rápidamente posible hasta 30° y se sometió a un ulterior tratamiento térmico a 30°. Al cabo de 46 horas se había originado, de la mezcla fluída al principio, un precondensado sólido; al cabo de 390 horas a 30°, el precondensado tenía un punto de fusión de 98-100°. Este precondensado era estable a
- 20.
25. temperatura ambiente y durante las 600 horas siguientes no cambió



307052

307052

12

ya notablemente su punto de fusión, aún a 30°.

5. Se trituro' una parte de este precondensado, convirtiéndolo en polvo, y se le empleo' de la misma manera que en el ejemplo 6 para producir recubrimientos sobre chapas de hierro. Después de breve endurecimiento a 180°, se obtuvieron películas de buenas propiedades mecánicas.



307052 307052

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento, lo que se declara como nuevo y de propia invención, comprende las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 15307/63 del 13 de Diciembre de 1963.

10. 1. Procedimiento para preparar precondensados endurecibles mediante el calor, a base de compuestos poliepóxidos y aminas aromáticas y que son aptos en particular para la preparación de polvos de concreción o sinterización, el cual procedimiento se caracteriza por hacerse reaccionar con calentamiento a 30° C por lo menos, pero evitando una gelificación, compuestos epóxidos que tienen una equivalencia de epóxido mayor que con ésteres de ácido fosfórico que contienen por lo menos un grupo aminoariloxi o aminoarilo ligado a fósforo o bien
15. con ésteres de ácido fosfónico que contienen por lo menos un grupo amino primario ligado a un radical arilo, para formar un producto de adición sólido a temperatura ambiente, fusible y que pueda endurecerse por medio del calor.

20. 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por emplearse, en concepto de compuestos epóxidos, éteres poliglicídlicos, sólidos a temperatura ambiente y fusibles, de polifenoles.



307052 307052

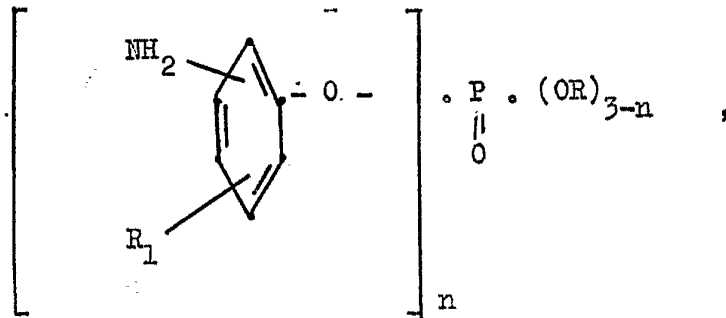
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por emplearse, en concepto de compuestos epóxidos, éteres poliglicídicos de 2,2-bis(p-hidroxifenil)-propano sólidos a la temperatura ambiente, fusibles y con un contenido de epóxido de 1,9 a 0,25 equivalentes de epóxido por kg.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por emplearse los ésteres de ácido fosfórico o los ésteres de ácido fosfónico que contienen por lo menos dos grupos amino primarios ligados a radicales alifáticos.

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por emplearse los ésteres de ácido fosfórico o los ésteres de ácido fosfónico que, además de un grupo amino primario por lo menos, contienen por lo menos un grupo amido o imido.

6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por hacerse reaccionar los compuestos epóxidos con ésteres de ácido fosfórico de la fórmula

20.



25.



307052 307052

en que los radicales

R significan radicales arilo iguales o diferentes,

R₁ significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo

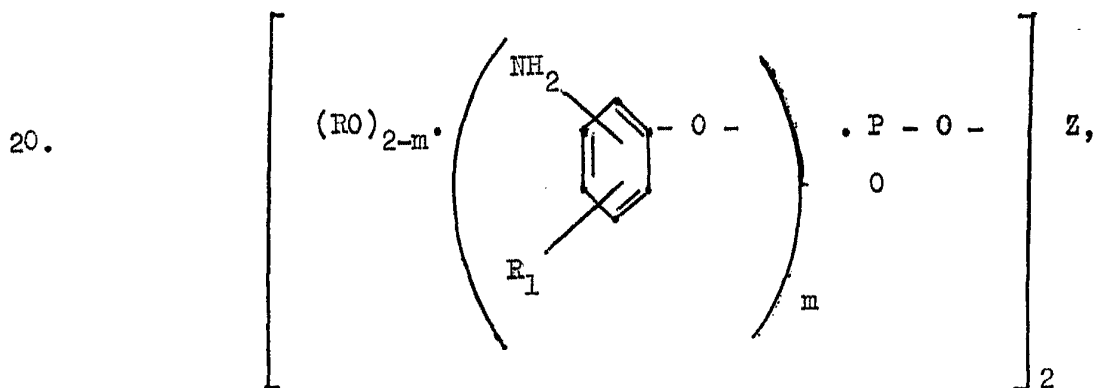
y

5. n significa un número entero por valor de 1 a 3.

o con los productos de reacción de tales ésteres de ácido fosfórico y anhídridos de ácido carboxílico u óxidos de alquileo, a condición de que tales productos de reacción contengan todavía un grupo amino primario libre, por lo menos.

10. 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por hacerse reaccionar los compuestos epóxidos con el producto de la reacción de 1 mol de anhídrido de ácido hexahidroftálico y 1 mol de fosfato de tris(4-aminofenilo).

15. 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por hacerse reaccionar los compuestos epóxidos con ésteres de ácido fosfórico de la fórmula



307052

307052



en que los radicales

R significan radicales arilo iguales o diferentes,

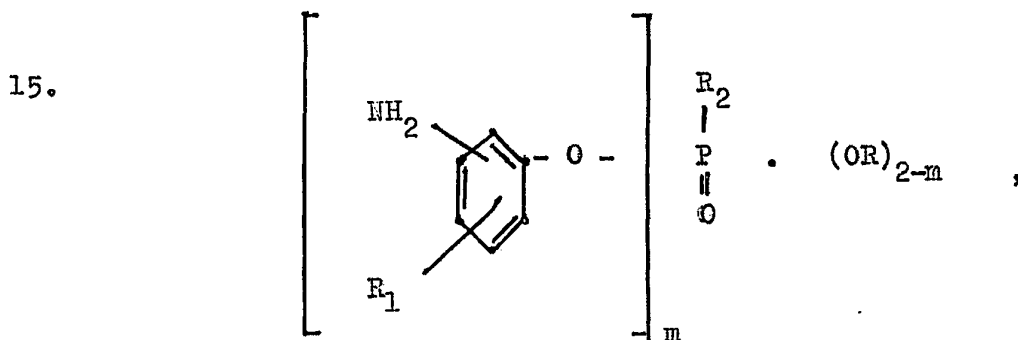
Z representa un radical aromático bivalente, mononuclear o polinuclear

5. R_1 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo y m significa el número 1 o 2,

o con los productos de la reacción de tales ésteres de ácido fosfórico y anhídridos de ácido carboxílico u óxidos de alquileo, a condición de que tales productos de reacción contengan

10. todavía un grupo amino primario libre, por lo menos.

9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por hacerse reaccionar los compuestos epóxidos con ésteres de ácido fosfórico de la fórmula



20. en que los radicales

R significan radicales arilo iguales o diferentes,

R_1 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo,

R_2 significa un radical arilo o aralquilo y



307052

307052

n significa un número entero por valor de 1 o 2, o con los productos de la reacción de tales ésteres de ácido fosfórico y anhídridos de ácido carboxílico u óxido de alquileo, a condición de que tales productos de reacción contengan todavía un grupo amino primario libre, por lo menos.

10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, que se caracteriza por efectuarse la reacción en el intervalo de temperatura de 30° a 120°C.

11. Procedimiento para preparar precondensados endurecibles mediante el calor.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de diciembre de 1964.

p.a.

JAIME ISERN

P. P.