

CASE 5830/E



334.357

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

por "PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER RESINAS EPÓXIDAS CON ANHÍDRIDOS POLICARBOXILICOS EN CALIENTE", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza) y de la firma alemana RUHROEL CHEMIEWERK DER STEINKOHLLENBERGWERKE MATHIAS STINNES AKTIENGESELLSCHAFT, residente en BOTTRUP (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevas mezclas termoendurecibles que contienen resinas epóxicas y anhídridos de ácido policarboxílico como endurecedor, y las cuales se caracterizan en que el endurecedor está constituido, a lo menos en parte, por una mezcla de anhídridos líquida a la temperatura ambiente y que se ha obtenido de manera ya co-



nocida por isomerización de un anhídrido de ácido metil-tetrahidroftálico, como en particular el anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico.

- Las mezclas de anhídridos empleadas como en
5. durecedor conforme a este invento constituyen líquidos incoloros o amarillentos, poco viscosos a la temperatura ambiente. Se las prepara según metodos conocidos, por isomerización de anhídridos metil-tetrahidroftálicos en caliente y en presencia de catalizadores apropiados, como
 10. paladio o rutenio metalicos finamente divididos (vease la patente norteamericana nº 2.764.597), o de cantidades cataliticas de ácido fosforico o sulfurico. o de sus sales ácidas, haluros de ácido. o anhídridos de ácido (vease la
 15. patente norteamericana núm. 2.959.599). Por ejemplo, mediante isomerización de anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico se obtienen mezclas de isómeros que contienen como componentes principales anhídrido 4-metil-delta³-tetrahidroftálico, anhídrido 4-metil-delta¹-tetrahidroftálico y anhídrido 4-metil-delta²-tetrahidroftálico, además de propor-
 20. ciones variables de productos más insaturados o menos insaturados obtenidos por desproporcionamiento, es decir, anhídrido 4-metil-ftálico o respectivamente anhídrido 4-metil-exahidroftálico, y asimismo cantidades más pequeñas
 25. de productos de transposición no identificados. La parte proporcional de los diversos isómeros en la mezcla puede



variar dentro de mayores límites según las temperaturas que se elijan para la reacción, los tiempos de reacción y la naturaleza y actividades de los catalizadores elegidos.

A causa de su consistencia escasamente viscosa,

5. las mezclas de isómeros en cuestión se prestan muy bien para preparar mezclas de resina de colada y de impregnación a base de resina epóxida. En comparación con los conocidos anhídridos policarboxílicos, o respectivamente mezclas de anhídridos policarboxílicos, líquidos a la temperatura ambiente,
10. como en particular el anhídrido 4-metil-hexahidroftálico propuesto como endurecedor para las resinas epóxidas en la patente alemana nº 1.191.967, las mezclas de anhídridos isomerizadas se distinguen sobre todo por su sensibilidad mucho menor a la humedad del aire. En las mez-
15. clas de anhídridos isomerizadas, la turbiedad por cristalización del ácido dicarboxílico formado sólo se presenta después de un almacenamiento mucho más prolongado que en el caso de anhídrido 4-metil-hexahidroftálico.

La menor sensibilidad a la humedad resulta

20. una ventaja no solamente para el almacenamiento, sino también, muy especialmente, en la manipulación de la mezcla endurecible de resina epóxida y endurecedor anhídrido.

Se caracterizan por una estabilidad en el almacenamiento sumamente buena las mezclas de isómeros con

25. una proporción importante, es decir, más de 1 % en peso y, preferentemente, de 30 a 45 % en peso, de anhídrido 4-



metil-delta¹-tetrahidroftálico. Asimismo resulta ventajoso que exista en la mezcla de isómeros una parte suficientemente grande de productos de desproporcionamiento, es decir, a lo menos 10 % en peso, y preferentemente de 15 a 35 % en peso, de anhídrido 4-metil-hexahidroftálico y a lo menos 5 % en peso, y preferentemente de 7 a 18 % en peso, de anhídrido 4-metil-ftálico. Las mezclas de isómeros de esta índole se obtienen por lo general mediante el empleo de catalizadores de isomerización de acción enérgica, como los catalizadores de paladio o de rutenio, y asimismo de temperaturas de isomerización más altas. Si se emplean condiciones de isomerización más suaves y catalizadores de acción poco enérgica (por ejemplo, ácidos oxigenados, como el ácido fosfórico, o sus anhídridos), se obtienen mezclas de isómeros con proporciones de sólo 1 % y menos de anhídrido 4-metil-delta¹-tetrahidroftálico y una proporción correlativamente mayor de isómeros delta² y delta³. Asimismo, las mezclas de isómeros obtenidas en tales condiciones de mayor suavidad contienen solamente proporciones muy bajas de productos de desproporcionamiento. Las mezclas de isómeros preparadas en dichas condiciones más suaves pueden ciertamente servir también para los fines del invento; sin embargo, es especialmente con tales mezclas que se presentan más o menos rápidamente durante el almacenamiento fenómenos de cristalización indeseados.

Por la patente inglesa nº 914.463 se conoce



- ya, por cierto, el empleo como agentes de endurecimiento para las resinas epóxicas de las mezclas de isómeros, líquidas a la temperatura ambiente, que se obtienen por isomerización de anhídrido tetrahidroftálico, insustituido,
5. en presencia de un catalizador ácido. Pero estas mezclas de isómeros previamente conocidas como endurecedores para las resinas epóxicas tienen igualmente la desventaja de la sensibilidad a la humedad del aire y del rápido enturbiamiento a causa de la cristalización durante el almacenamiento o la manipulación. Es por lo tanto extraordinariamente asombroso que las mezclas de isómeros obtenidas por isomerización de los ácidos tetrahidroftálicos metil-sustituidos no presenten esta desventaja.
- 10.

- Mediante la mixturación de estas mezclas de
15. anhídridos isomerizadas con otros anhídridos policarboxílicos sólidos a la temperatura ambiente, como por ejemplo el anhídrido metiltetrahidroftálico o el anhídrido hexahidroftálico, pueden obtenerse mezclas eutécticas de endurecedores, líquidas a la temperatura ambiente y dotadas asimismo de valiosas propiedades técnicas. En consecuencia,
20. estas mezclas líquidas de isómeros se prestan mejor que el conocido anhídrido metil-hexahidroftálico líquido a la licuación tanto del anhídrido hexahidroftálico como del anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico puro, sólido, y ello
25. asimismo por la mejor resistencia a la hidrólisis por la humedad del aire.



- Las mezclas a base de las mezclas de anhídri-
dos isomerizadas aquí expuestas y el anhídrido 4-metil-
delta⁴-tetrahidroftálico tienen además, como endurecedores
para las resinas epóxicas y en comparación con las mezclas
5. a base de anhídrido 4-metilhexahidroftálico y anhídrido
4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico, la ventaja de que los
cuerpos de colada endurecidos presentan mayor estabilidad
mecánica de la forma en caliente según Martens (DIN). Otra
ventaja de estas mezclas líquidas de isómeros en compara-
10. ción con el anhídrido 4-metilhexahidroftálico, conocido
como endurecedor para las resinas epóxicas, radica en que
la duración de uso de la mezcla de resina epóxida y endu-
recedor, a 25^o C y con empleo como endurecedor de las mez-
clas de anhídridos isomerizadas que aquí se exponen, es
15. más extensa que con el empleo de anhídrido 4-metilhexahidro-
ftálico como endurecedor.

En calidad de resinas epóxicas que pueden en-
durecerse con ayuda de las nuevas mezclas de anhídridos a
que se refiere este invento, cabe señalar, por ejemplo:

20. Eteres diglicidílicos o poliglicidílicos de
dialcoholes o polialcoholes, como el 1,4-butandiol o la
glicerina, y respectivamente de difenoles o polifenoles,
como la resorcina, el bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano
o los productos de condensación de formaldehído con fenoles
25. (novolacas); ésteres poliglicidílicos de ácidos policar-
boxílicos, como el ácido ftálico o el ácido tereftálico;



- ésteres triglicídicos del ácido cianúrico y del ácido isocianúrico; aminopoliepóxidos, como los que se obtienen, por ejemplo, mediante deshidrohalogenación de productos de reacción a base de epihalogenhidrinas y aminas primarias o secundarias, como la n-butilamina, la anilina o el 4,4'-di-(mono-metilamino)-difenilmetano; y asimismo compuestos epoxidados poliinsaturados, como el polibutadieno epoxidado ("Oxirone"), el dióxido de vinilciclohexeno, el dióxido de limoneno, el dióxido de dicitlopentadieno, el ftalato de bis-(3,4-epoxiciclohexilmetilo), el bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato de dietilenglicol, el carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexano, el 3,4-epoxi-hexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol y el éter bis-(3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-ílico) de etilenglicol.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las mezclas de anhídridos isomerizadas que aquí se exponen pueden emplearse solas o en mezcla con otros anhídridos dicarboxílicos o policarboxílicos, como por ejemplo el anhídrido ftálico, el anhídrido metilendometilentetrahidroftálico, el anhídrido alilsuccínico, el anhídrido dodecenilsuccínico, el anhídrido hexahidroftálico, el anhídrido hexacloroendometilentetrahidroftálico, el anhídrido endometilentetrahidroftálico, el anhídrido maleico, el anhídrido succínico, o el dianhídrido piromolítico; y en ocasiones también, ventajosamente, junto con aceleradores, como aminas terciarias o alcoholatos sódicos.
- 20.
- 25.



Las mezclas endurecibles de este invento pueden contener además plastificantes apropiados, como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo o fosfato de tricresilo; diluentes inertes o los llamados diluentes activos, como son, en particular, los monoóxidos (por ejemplo, butilglicida o cresilglicida).

Asimismo, las mezclas endurecibles de este invento pueden tratarse, en cualquier fase antes del endurecimiento, con otros aditivos usuales, como agentes de relleno, colorantes, pigmentos, materias incombustibilizantes, agentes de desmoldeo, etc. En calidad de agentes extensores o de relleno pueden emplearse, por ejemplo, el asfalto, el bitumen, las fibras de vidrio, la mica, el cuarzo en polvo, la celulosa, el caolín, la dolomita molida, el dióxido de silicio coloidal de gran superficie específica (AEROSIL) o polvo metálico, como el polvo de aluminio.

Las mezclas endurecibles de este invento, en estado relleno o sin rellenar, y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, pueden servir de resinas para laminación, pinturas, barnices, polvos de sinterización, resinas para inmersión, resinas para colada, masas de moldeo, masas para empaquetar y espatular, masas para el revestimiento del suelo, masas de embutición y de aislamiento para la Electrotecnia, adhesivos y similares, así como para la preparación de tales productos.

En los ejemplos que siguen, las partes signifi-



can partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; la relación de las partes en peso a los volúmenes es la misma que la del kilogramo al litro.

5. EJEMPLO 1

- 1000 partes de una resina de éter poliglicídico (preparada por reacción de 2,2-(p,p'-dihidroxidifenil)-propano con epiclorohidrina en presencia de álcali)
10. con un contenido epoxídico de 5,3 equivalentes de epóxido por kilogramo y una viscosidad de 10.000 centipoises a 25° C, se mezclan a 80° C con 18 partes de N,N-dimetilbencilamina y 0,95 equivalentes de grupos anhídridos, cada vez, de las mezclas de anhídrido y endurecedor I a IV, reseñadas en la Tabla 1 que sigue, por 1 equivalentes de grupos epóxidos de la resina de éter poliglicídico. Se cuele la mezcla en moldes de aluminio (40 x 10 x 140 mm), se la gelifica a 80° C durante 4 horas y a continuación se la endurece a 120° C durante 24 horas. En las probetas así obtenidas se determinan las propiedades de resistencia mecánica.
- 15.
- 20.



Tabla 1: Composición del endurecedor

Mezcla del endurecedor		I	II	III	IV
		Porcentajes en moles			
5.	Mezcla de anhídridos preparada por isomerización de anhídrido 4-metil-delta ⁴ -tetrahidroftálico	50	-	75	-
	Anhídrido 4-metilhexahidroftálico	-	50	-	75
10.	Anhídrido 4-metil-delta ⁴ -tetrahidroftálico, puro	50	50	25	25

Tabla 2: Propiedades de los cuerpos de moldeo

Endurecedor		I	II	III	IV
15.	Estabilidad de la forma en caliente según Martens DIN, en °C	91	84	93	87
	Resistencia a la flexión, VSM, en kg/mm ²	9,95	12,06	12,4	11,8
	Flexión en la rotura, en mm	7,1	7,3	9,7	8,0
20.	Resistencia a la flexión por impacto, VSM, en cmkg/cm ²	7,9	6,5	5,5	5,5
	Absorción de agua hirviendo (1 hora) en %	0,35	0,38	0,31	0,36



La mezcla de anhídridos obtenida por isomerización de anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahydroftálico se preparó así:

- Se fundieron 400 partes de anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahydroftálico (punto de fusión, 65-66° C; obtenido de manera conocida por síntesis diénica a partir de anhídrido maleico e isopreno) y se llevó la fusión a 210° C. Luego se añadió 0,5 % de carbón paladiado y se mantuvo dicha temperatura durante 8 horas. A continuación se separó el catalizador por filtración. Se obtuvo una mezcla de anhídridos líquida a la temperatura ordinaria y de matiz amarillento, que no necesita ninguna elaboración más. El catalizador de paladio puede volver a emplearse para otras pruebas, y es indiferente si se le añade a la temperatura de la reacción o durante la fusión. El tiempo de reacción y la temperatura de la reacción pueden variar en amplios límites.

El análisis mediante cromatografía gaseosa indicó la composición siguiente:

20.	anhídrido 4-metil-delta ¹ -tetrahydroftálico	43,2 %
	anhídrido 4-metil-hexahydroftálico	29,1 %
	anhídrido 4-metil-ftálico	16,8 %
	mezcla de anhídrido 4-metil-delta ⁴ -cis-tetrahydroftálico y anhídrido 4-metil-	
25.	delta ⁴ -trans-tetrahydroftálico	2,8 %



	fracción constituida principalmente por	
	anhídrido 4-metil-delta ² -tetrahydroftálico	
	y anhídrido 4-metil-delta ³ -tetrahydroftálico	7,4 %
5.	fracciones restantes no identificables	0,7 %

Se obtuvieron propiedades semejantes de los cuerpos de moldeo cuando, en lugar de la mezcla de isómeros antes descrita, se empleó una mezcla de isómeros preparada de manera análoga a la de antes, con un catalizador de carbón paladiado pero con tiempo de reacción y temperatura de reacción algo variados, que presentaba el siguiente análisis por cromatografía gaseosa:

	anhídrido 4-metil-delta ¹ -tetrahydroftálico	37,8 %
	anhídrido 4-metil-hexahydroftálico	17,6 %
15.	anhídrido 4-metil-ftálico	8,6 %
	mezcla de anhídrido 4-metil-delta ⁴ -cis-tetrahydroftálico y anhídrido 4-metil-delta ⁴ -trans-tetrahydroftálico	10,2 %
20.	fracción constituida principalmente por	
	anhídrido 4-metil-delta ² -tetrahydroftálico	
	y anhídrido 4-metil-delta ³ -tetrahydroftálico	24,6 %
	fracciones restantes no identificables	1,2 %



E J E M P L O 2

En cubetas de cristalización de 6 cm de diámetro se depositan a 20° C y 65 % de humedad atmosférica 15 g cada vez de la mezcla de anhídridos empleada en el

5. Ejemplo 1 y preparada por isomerización de anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico, de anhídrido 4-metilhexahidroftálico y de mezclas de endurecedores constituidas por 50 % molar de anhídrido hexahidroftálico y 50 % molar

10. de la mezcla de isómeros anhídridos empleada en el Ejemplo 1, o respectivamente anhídrido 4-metilhexahidroftálico, así como mezclas de 50 % molar de anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico puro con 50 % molar de la mezcla de isómeros anhídridos empleada en el Ejemplo 1, o respectivamente

15. 50 % molar de anhídrido 4-metilhexahidroftálico y mezclas de 25 % molar de anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico puro y 75 % molar de la mezcla de isómeros anhídridos empleada en el Ejemplo 1 o respectivamente anhídrido 4-metilhexahidroftálico. En la tabla que sigue se

20. ve que la mezcla de isómeros anhídridos empleada conforme al invento es mucho menos sensible a la humedad que el anhídrido 4-metilhexahidroftálico. Además, por el mismo motivo, es mucho más apta para licuar el anhídrido hexahidroftálico sólido y el anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico sólido.

25.



Tabla 3

Endurecedor	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Mézcila de anhídridos isomerizada	50	-	75	-	100	-	50	-
5. Anhídrido 4-metilhexahidroftálico	-	50	-	75	-	100	-	50
Anhídrido hexahidroftálico	-	-	-	-	-	-	50	50
Anhídrido 4-metil-delta ⁴ -tetrahidroftálico puro	50	50	25	25	-	-	-	-
10. Se inicia una liegra turbiedad al cabo de:	3 ^h	1 ^h	7 ^h	4 ^h	12 ^h	4 ^h ₂	5 ^h	3 ^h

E J E M P L O 3

En una primera muestra, 1000 partes de una resina de éter poliglicidílico (preparada por reacción de 2,2-(p,p'-dihidroxi-difenil)-propano con epíclorohidrina en presencia de álcali) con un contenido epoxídico de 5,3 equivalentes de epóxido por kilogramo y una viscosidad de 10.000 centipoises a 25° C, se mezclan a 25° C con 15 partes de bencildimetilamina y 800 partes de anhídrido 4-metilhexahidroftálico; y en una segunda muestra, 1000 partes de la resina de éter poliglicidílico descrita antes se mezclan a 25° C con 15 partes de bencildimetilamina y 793 partes de la mezcla de isómeros anhídridos empleada en el Ejemplo 1. La muestra 1 tiene una duración de uso de 3 horas a 25° C (medida hasta 2000 centipoises), mientras que la



muestra 2 presenta una duración de uso de 4 horas y 50 minutos. Ambas mezclas de resina epóxida/acelerador/endurecedor se cuelean en moldes de aluminio (40 x 10 x 140 mm) y a continuación se gelifican a 70° C durante 3 horas y luego se endurecen a 120° C durante 6 horas. Las propiedades de solidez mecánica de la muestra según el invento, 2, son algo más altas que las de la muestra de comparación.

	<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>
10. Duración de uso a 25° C, en minutos, hasta 2000 centipoises	180	290
Resistencia a la flexión, VSM, en kg/mm ²	6,5	8,9
Doblamiento en la rotura, en mm	2,7	6,0
15. Resistencia a la flexión por impacto	3,5	5,7

- - - - -



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas n^o 17088/65 del 10 de Diciembre de 1.965 y n^o 13852/66 del

5. 26 de Septiembre de 1.966, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1.- Procedimiento para endurecer resinas epóxicas con anhídridos policarboxílicos en caliente, caracterizado por emplearse como endurecedor una mezcla de anhídridos líquida a la temperatura ambiente, la cual se ha obtenido por isomerización de un anhídrido metil-tetrahidroftálico de manera ya de sí conocida.

15. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que el endurecedor está constituido, a lo menos en parte, por una mezcla de anhídridos líquida a la temperatura ambiente y que se ha obtenido por isomerización de un anhídrido de ácido metil-tetrahidroftálico.

20. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por comprender una mezcla de anhídridos que se ha obtenido por isomerización de un anhídrido metil-tetrahidroftálico en caliente y en presencia de un cataliza-



dor de paladio o de rutenio.

- 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por comprender una mezcla de anhídridos que se ha obtenido por isomerización de anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico.
- 5.
- 5.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado en que la mezcla de anhídridos obtenida por isomerización de anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico
10. contiene más del 1 % en peso, y preferentemente del 30 al 45 % en peso, de anhídrido 4-metil-delta¹-tetrahidroftálico.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la mezcla de anhídridos preparada por isomerización de anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico contiene una parte, originada por desproporcionalamiento, de 10 % en peso a lo menos, y preferentemente de 15 a 35 % en peso, de anhídrido 4-metil-hexahidroftálico y de 5 % en peso a lo menos, y preferentemente de 7 a 18 % en peso, de anhídrido 4-metil-ftálico.
- 15.
- 20.
- 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que el endurecedor, además de la mezcla de anhídridos obtenida por isomerización, contiene una parte, agregada suplementariamente, de anhídrido
25. hexahidroftálico, anhídrido 4-metilhexahidroftálico o anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico.



8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por contener, además, una amina terciaria o un alcoholato sódico, como acelerador del endurecimiento.

5. 9.- Procedimiento para endurecer resinas epóxicas con anhídridos policarboxílicos en caliente.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 9 de Diciembre de 1.966

p. a.

JAIMÉ ISERN
[Handwritten signature]
Firma: JAIMÉ ISERN