

20



Nº 335.963

335963

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: AEROJET-GENERAL CORPORATION

RESIDENCIA: 9100 East Flair Drive, EL MONTE,
California 91731 - EE.UU.

ENUNCIADO: "UN METODO DE CATALIZAR LA REACCION
DE UN ACIDO CARBOXILICO CON UN COM-
PUESTO DE OXIGENO OXIRANO".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 523.046 26-1-66
579.854 del 16-9-66

R/G.

335963

23 ENE 1968



1

Este invento se refiere a una nueva clase de catalizadores de curado para promover la reacción de grupos oxígeno oxirano y compuestos carboxilados. Estos catalizadores se adaptan únicamente a la promoción del curado de resinas epoxi a temperaturas del orden de la temperatura ambiente.

5

10

Se han propuesto varios catalizadores para promover la reacción entre compuestos de oxígeno oxirano y compuestos carboxilados. El presente invento se refiere a un nuevo catalizador de esta reacción. El sistema catalizador es particularmente beneficioso en la preparación de diversos ésteres comercialmente importantes, tales como tereftalato de bis-(2-hidroxietilo) y en el curado de resinas epoxi. En la actualidad se emplean dos tipos básicos de agentes de curado con las resinas epoxi. Uno de los tipos, las poliaminas, constituye el más corriente de los dos. Los ácidos orgánicos y anhídridos de ácido constituyen el segundo tipo. El uso de los agentes de curado de poliamina domina el campo del curado a la temperatura ambiente de las resinas epoxi, como en los conocidos adhesivos epoxi. Aunque las poliaminas son eficaces en la formación de un producto curado de resina epoxi que en general posee propiedades físicas y químicas favorables, tienen un olor penetrante y ofensivo y son toxinas que se absorben rápidamente a través de la piel. Los sistemas poliamina-resina epoxi son frecuentemente autocatalíticos, de forma que incluso con cantidades moderadas se puede producir un efecto exotérmico suficientemente elevado para degradar el polímero y limitar gravemente la duración en el envase del sistema poliamina-resina epoxi.

15

20

25

30

Por otra parte, el sistema ácido orgánico y anhídrido de ácido orgánico - resina epoxi se caracteriza por muchos

335963

23 ENE



1 rasgos deseables que no se obtienen cuando se utilizan las
poliaminas. Por ejemplo los ácidos orgánicos y anhídridos de
ácido no desprenden olores molestos, normalmente no son tóxi-
cos y generalmente no son absorbidos a través de la piel.
5 Además, la duración en el envase de estos sistemas puede ha-
cerse oscilar entre prácticamente infinito y algunos minutos
simplemente ajustando la proporción de catalizador. Sin em-
bargo, los sistemas ácido orgánico - resina epoxi han sido
utilizados con limitaciones anteriormente debido a la necesi-
10 dad de temperaturas de curado del orden de 100°C o más. Es-
ta limitación ha constituido un inconveniente en los casos
de formación de configuraciones estructurales y piezas cola-
das de gran tamaño. En los casos en los que la gelificación
y curado tienen lugar a temperaturas elevadas, se produce un
15 grado de contracción indeseable al enfriar a la temperatura
ambiente, introduciendo con ello grandes tensiones en el ar-
tículo.

El presente invento proporciona un catalizador de ma-
yor eficacia de la reacción entre oxígeno oxirano y carboxi-
20 lo. Según este invento se puede curar una resina epoxi con
ácidos policarboxílicos a temperaturas relativamente bajas,
por ejemplo inferiores a 100°C e incluso tan bajas como la
temperatura ambiente. Así pues, con nuestro invento hemos
eliminado la necesidad de una elevada temperatura de curado
25 para muchos productos y/o limitado la necesidad de un trata-
miento a elevada temperatura solamente a aquellos productos
que requieren un curado compacto después de haber tenido lu-
gar la gelificación y reacción de curado iniciales a baja
temperatura. Así pues, mediante este invento se elimina la
30 necesidad de emplear altas temperaturas para muchos produc-

335963



1 -tos, superando con ello los inconvenientes asociados con el
uso de agentes de curado de poliamina. Además, el presente
invento proporciona el curado de tales sistemas de resina
epoxi sin necesidad de costosos hornos de curado y da lugar
5 a un producto final con un mínimo de tensiones debidas a con-
tracciones térmicas.

Por consiguiente, el principal objeto del presente in-
vento es proporcionar un nuevo catalizador para uso en la
reacción de compuestos de oxígeno oxirano y porciones de áci-
do carboxílico.
10

También es un importante objeto del invento proporci-
onar un nuevo catalizador para uso en el curado a baja tempe-
ratura de las resinas epoxi.

Más particularmente, es un objeto de este invento pro-
porcionar un nuevo catalizador para el curado de sistemas
ácido orgánico - resina epoxi a temperaturas inferiores a
15 100°C.

Otro objeto más del presente invento es proporcionar
un nuevo método para el curado de resinas epoxi a temperatu-
ras bajas que permite ajustar la duración en el envase den-
tro de amplios límites.
20

Todavía otro objeto del presente invento es proporci-
onar un método de curar resinas epoxi a temperaturas bajas
sin contracción importante del producto final después del cu-
rado.
25

Esta descripción también cubre la reacción de cual-
quier compuesto monómero del tipo oxirano y del tipo ácido
carboxílico para producir β -hidroxialquil-ésteres simples.
Así pues mediante el uso del sistema catalizador de esta in-
vención nos proponemos el establecimiento del equilibrio, a
30

335963²³ E



1 - cualquier temperatura dada y a una velocidad mayor que en la
reacción sin catalizar, entre cualquier compuesto epoxi dado
con cualquier ácido carboxílico. Debe reconocerse totalmente
que, en general, los productos de estas reacciones son β -hi-
5 droxialquil-ésteres. Sin embargo, cuando se utiliza en la
reacción un oxirano asimétrico se obtiene una mezcla de isó-
meros en la cual las proporciones relativas de isómeros es-
tán determinadas por las estabilidades termodinámicas rela-
tivas de los mismos y la velocidad relativa de formación de
10 los dos isómeros a la temperatura de reacción dada. Por lo
tanto, las cantidades relativas de cada isómero individual
serán función de la temperatura de reacción.

Un objeto particular de nuestro invento es proporcio-
nar una nueva reacción catalizada para obtener tereftalato
15 de bis-(2-hidroxietilo). Otros compuestos fácilmente produ-
cidos mediante esta invención son: acrilato de hidroxietilo,
acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, me-
tacrilato de hidroxipropilo, trimesato de tri-hidroxietilo,
etc.

20 Estos y otros objetos y ventajas de este invento se
pondrán en evidencia en la descripción más detallada que se
incluye a continuación.

En pocas palabras, nuestro invento comprende la reac-
ción de un compuesto de oxígeno oxirano con un grupo carbo-
25 xilo en presencia de una cantidad efectiva de un derivado de
cromo trivalente. El presente invento comprende además un
método de curar compuestos epoxi, que contengan normalmente
un anillo oxirano por lo menos, con un ácido carboxílico or-
gánico en presencia de una cantidad catalítica efectiva de
30 compuestos de cromo trivalente, preferiblemente una sal de

335963

23



1 -cromo trivalente. Una característica sobresaliente de este
invento consiste en llevar a cabo la reacción de curado a
temperaturas bajas, inferiores a unos 100°C y tan bajas como
la temperatura ambiente (25°C) o menores. Los polímeros epoxi
5 curados obtenidos por el método de esta invención tienen una
amplia gama de aplicaciones en piezas coladas, piezas moldeadas,
adhesivos, aglutinantes de propulsores, recubrimientos
de motores propulsores, materiales de aislamiento y similares.
res.

10 En la práctica de nuestro invento hemos encontrado que
las sales de cromo trivalente presentan una ventaja definitiva
sobre otros catalizadores utilizados para curar las resinas
epoxi con ácidos carboxílicos. Así, cuando un compuesto
poliepoxi y un ácido policarboxílico se catalizan con una sal
15 de cromo, prácticamente toda la reacción que se produce es
heterogénea y la homopolimerización del compuesto epoxi es
escasa o nula. Esto es lo contrario de lo que ocurre con ciertas
sales de estaño bien conocidas utilizadas como catalizadores
del curado de las resinas epoxi.

20 En la práctica de la invención, el compuesto de cromo
trivalente se mezcla simplemente en cantidad catalítica
efectiva, comprendida entre 0,1 y 10 % en peso de las sustancias
reaccionantes aproximadamente, con una resina epoxi u
otro compuesto de oxígeno oxirano y un ácido carboxílico orgánico.
25 Puesto que el contenido en cromo trivalente del catalizador
regula, por lo menos hasta cierto punto, la cantidad de catalizador
requerida para catalizar cualquier sistema en un tiempo dado,
la cantidad en peso utilizada de los catalizadores de peso molecular
más bajo es generalmente menor que la requerida cuando se emplean
30 sales de peso molecular eleva-



1 - do. Se ha hallado que los compuestos de cromo trivalente pre-
ducen reacciones rápidas a la temperatura ambiente o en sus
proximidades entre materiales que de otra forma permanecerían
en contacto mutuo a esta temperatura durante semanas o inclu-
5 so meses sin experimentar una reacción apreciable.

Se ha encontrado que se obtienen las ventajas del
presente invento utilizando cualquier compuesto orgánico o
inorgánico de cromo trivalente. Entre estas sales son típi-
cas el hexanoato, pentanoato, butirato, 2-etil-hexanoato,
10 decanoato, oleato, 2-octenoato, toluato, cresilato, benzoa-
to, alquilbenzoatos y alcoxibenzoatos, de cromo trivalente,
naftenatos de cromo, alcóxidos de cromo, sales mixtas de cro-
mo trivalente y quelatos de cromo trivalente tales como gli-
colato, acetilacetato y versenatos. En general, aunque no
15 necesariamente, los catalizadores de cromo trivalente de
nuestra invención contienen de 6 a unos 60 átomos de carbo-
no. Hemos encontrado que estos catalizadores son por lo me-
nos algo solubles en el sistema de resina epoxi. En el caso
de sistemas de resinas, esta solubilidad es esencial para la
20 eficacia del catalizador. No obstante, el grado exacto de
solubilidad no es crítico. En el caso de sustancias reaccio-
nantes de peso molecular inferior, la solubilidad no es un
factor puesto que el contacto requerido con el catalizador
puede conseguirse, por ejemplo, llevando a cabo la reacción
25 en forma de sistema en fase de vapor. Así, cuando la solubi-
lidad no es importante, pueden utilizarse diversos compues-
tos inorgánicos de cromo trivalente como cromito de cobre,
dicromato potásico y trióxido crómico.

Las resinas epoxi que pueden ser curadas con los ca-
30 talizadores de cromo trivalente de esta invención incluyen

335963

23 ENG



1 cualquiera de los materiales familiares a los expertos en la
técnica. Las resinas epoxi típicas adecuadas en la práctica
del presente invento son las descritas en las patentes esta-
dounidenses núms. 2.500.600 y 2.324.483, cuyas descripciones
5 se incorporan aquí expresamente a título de referencia. Aun-
que no están limitadas a estos valores, las resinas epoxi del
presente invento tienen normalmente un peso equivalente epoxi
de unos 100 hasta 4000 o más. Los tipos más comunes de res-
10 sinas epoxi son los productos de reacción de epiclorhidrina
y 2,2-di-(p-hidroxifenil)propano, el éter glicidílico de di-
hidroxifenoles y trihidroxifenoles mononucleares (resorcinol,
hidroquinona, pirocatequina, saligenina y cloroglucinol), el
éter glicidílico de otros fenoles polihidroxilados (Bisphenol
F, trihidroxidifenildimetilmetano, 4,4'-dihidroxibifenilo,
15 tetraquis-(hidroxifenil)etano, bifenoles de cadena larga, di-
hidroxidifenilsulfona y Novolacs), los éteres glicidílicos
de polialcoholes (etilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerol,
eritritol y poliglicoles) y las olefinas epoxiladas cíclicas
y de cadena lineal (vinilciclohexano, carboxilato de dicitclo-
20 hexeno y polibutadienos). Estas y otras muchas resinas epoxi
se encuentran en el comercio, por ejemplo bajo los nombres
comerciales de "Epon Resins" de la Shell Chemicals Company,
"Araldite Resins" de la Ciba Company, "DER Resins" de la
Dow Chemical Company y "Unox Epóxidos" de la Union Carbide
25 Chemicals Company.

El invento es también aplicable a cualquier compuesto
de oxígeno oxirano comprendidos el óxido de etileno, óxido
de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butile
no, 1,2-epoxihexano, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclopent
30 teno, monóxido de ciclopentadieno y similares. El invento

335963₂₃



1 - está particularmente adaptado a la reacción de cualquier
epoxialcano o epoxicicloalcano, conteniendo típicamente de
2 a unos 20 átomos de carbono, con ácidos orgánicos monocar-
boxílicos, dicarboxílicos, tricarboxílicos, tetracarboxíli-
5 cos, etc. Por ejemplo, se hace reaccionar óxido de etileno
con ácido tereftálico en presencia de cualquiera de los cata-
lizadores de cromo trivalente de esta invención para dar te-
reftalato de bis-(2-hidroxi-etilo). Los ácidos orgánicos car-
boxílicos pueden ser alifáticos, aromáticos, heterocíclicos
10 o poliméricos. Un grupo importante de ácidos son los polí-
meros terminados en carboxilo tales como los polibutadienos
terminados en carboxilo vendidos por Phillips Petroleum con
el nombre comercial de Butarez CTL. Por lo tanto, es eviden-
te que los ácidos utilizados en la nueva reacción catalítica
15 de esta invención pueden tener un peso molecular comprendido
entre unos 50 y 10.000 o más.

Los ácidos polibásicos orgánicos utilizados en el pre-
sente invento, como se ha indicado anteriormente, se dife-
rencian de los agentes de curado de poliamina en que general-
20 mente no son agentes sensibilizadores de la piel. Además, los
ácidos polibásicos orgánicos proporcionan al producto curado
final buenas propiedades generales físicas, eléctricas y quí-
micas. Simplemente a título de ilustración y no de limita-
ción, los ácidos polibásicos orgánicos que pueden emplearse
25 en la práctica del presente invento son los ácidos oxálico,
malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, azelaico,
sebácico, brasílico, trimelítico, trimésico, ftálico, e iso-
ftálico, orto, meta y para-dicarboxibenzofenonas 1,2 ó 1,3
ó 1,4 ó 1,5 ó 1,6 ó 1,7 ó 1,8 ó 2,3 ó 2,7 ó 2,6 ó 2,5, etc,
30 ácidos naftalendicarboxílicos, ácidos grasos dímeros, ácidos

335963

23 E



1 -grasos trimeros y poliéster-ácidos, tales como el diácido for-
mado a partir de un exceso de ácido azelaico y neopentilgli-
col, vendido con el nombre comercial de "1025-107" por Emery
5 Chemical Company, que tiene un peso equivalente de 500. Tam-
bién pueden utilizarse anhídridos de ácidos polibásicos. No
obstante, cuando se usan los anhídridos, debe encontrarse pre-
sente una pequeña cantidad de agua u otra fuente de hidróge-
no activo para provocar la apertura del anillo anhídrido. En-
tre los anhídridos típicos se encuentran el anhídrido ftálico,
10 anhídrido maleico, anhídrido hexahidroftálico, dianhídrido
piromelítico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido diclo-
romaleico y anhídrido cloréndico así como anhídridos lineales
o cíclicos de cualquiera de los ácidos arriba mencionados.

15 Los ácidos y anhídridos de ácido mencionados ante-
riormente también pueden reaccionar con cualquier compuesto
de oxígeno oxirano en presencia de los compuestos de cromo
trivalente de esta invención.

20 Las cantidades relativas de ácido polibásico orgánico
y resina epoxi u otro compuesto oxirano que deben utilizarse
dependen hasta cierto punto de la funcionalidad del compues-
to oxirano y del ácido. Además, en el caso de las resinas
epoxi, las proporciones están dictadas también, en parte,
por las propiedades precisas deseadas en el producto curado
final. Para productos curados finales duros y tenaces, por
25 lo menos alguno de los productos resina epoxi y/o ácido po-
libásico debe tener una funcionalidad mayor de dos. No obs-
tante, como tanto las resinas epoxi como los ácidos polibá-
sicos son compuestos conocidos por los expertos en la técni-
ca, la selección de estas proporciones no forma parte del pre-
30 sente invento. Las proporciones requeridas pueden seleccio-

335963

23

ENC



1 narse fácilmente teniendo en cuenta los factores resumidos
2 más arriba. Simplemente a título de ilustración, el ácido
3 glutárico se emplea normalmente con una resina epoxi en una
4 cantidad comprendida entre el 60 % y el 170 % aproximadamen-
5 te de la cantidad estequiométrica determinada considerando
6 un grupo carboxilo por cada grupo epoxi.

7 Los siguientes ejemplos se presentan únicamente para
8 ilustrar la invención y por consiguiente no deben ser consi-
9 derados como limitativos en ningún sentido. En los ejemplos,
10 las partes, porcentajes y relaciones se dan en peso a menos
11 que se indique lo contrario.

EJEMPLO I

12 Se hace reaccionar ácido trimésico con 3 moles de óxi-
13 do de etileno en presencia del 1 % en peso de octoato de
14 cromo en 2-butanona a 40-45°C, durante 4½ horas, para dar
15 una conversión del 23 % del ácido en el éster trimesato de
16 tri-(2-hidroxietilo). La estructura del éster se establece
17 por su espectro infrarrojo y se halla que funde a 132-137°C.

18 Cuando la reacción se repite en 4-metil-2-pentanona a
19 la temperatura ambiente durante 44 horas, se obtiene una con-
20 versión del ácido en el éster del 89 %.

EJEMPLO II

21 Se hacen reaccionar 2 moles de óxido de etileno con
22 1 mol de polibutadieno terminado en carboxilo (existente en
23 el mercado bajo el nombre comercial de Butarez CTL) a 40-
24 45°C, durante 4 horas, en presencia de octoato de cromo al
25 1 %. Se obtiene un diéster hidroxietílico del polibutadieno
26 terminado en carboxilo.

27 Se obtienen resultados similares cuando se utiliza
28 óxido de etileno para esterificar el terpolímero terminado
29
30



335963 23

1 -en carboxilo de acrilonitrilo, butadieno y ácido acrílico (PBAN). En este caso se utiliza como catalizador alrededor del 1 % de octoato de cromo.

EJEMPLO III

5 Se hacen reaccionar respectivamente 1,2-epoxibutano y epoxiciclohexano con ácido tereftálico utilizando una pequeña cantidad de octoato de cromo. Los ésteres se preparan fácilmente a 60-65°C durante 4 horas. El tereftalato de bis-(β-hidroxibutilo) tiene un punto de fusión de unos 104-106°C.
10 El tereftalato de bis-(2-hidroxiciclohexilo) tiene un punto de fusión de unos 124-130°C.

EJEMPLO IV

15 En el siguiente ejemplo se utiliza octoato de cromo para provocar la esterificación de ácido hexanoico con epoxiciclohexano y 1,2-epoxihexano respectivamente.

EPOXICICLOHEXANO/ACIDO HEXANOICO A 25°C

<u>% de octoato de cromo</u>	<u>Periodo de semi-reacción del epoxi (horas)</u>	<u>Periodo de semi-reacción del ácido (horas)</u>
1 %	21,4	22,6
2 %	8,5	12,7
4 %	5,1	5,4

1,2-EPOXIHEXANO/ACIDO HEXANOICO A 25°C

<u>% de octoato de cromo</u>	<u>Periodo de semi-reacción del epoxi (horas)</u>	<u>Periodo de semi-reacción del ácido (horas)</u>
1 %	13,2	13,2
2 %	6,5	7,5
4 %	2,5	2,7

EJEMPLO V

25 Se hace reaccionar 1,2-epoxihexano con ácido benzoico a 40°C, utilizando 1 % de octoato de cromo. La mezcla de reacción se hace homogénea una vez que todo el ácido ha reaccio
30



335963

23

1 nado con el epoxi. Al cabo de 24 horas la reacción es comple-
ta, dando benzoato de β -hidroxihexilo.

EJEMPLO VI

Preparación de tereftalato de bis-(2-hidroxietilo)

5 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1 li-
tro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y conden-
sador de reflujo, se colocan 300 ml de 4-metil-2-pentanona y
0,25 moles de ácido tereftálico. Sobre la pasta clara formada
se añade óxido de etileno (0,55 moles) conteniendo suficiente
10 octoato de cromo para proporcionar un 1 % en peso sobre el pe-
so del ácido. Se eleva la temperatura, con agitación, y se man-
tiene entre 40 y 50°C. Periódicamente, para determinar cuali-
tativamente el grado de reacción, se toman muestras y se de-
termina por análisis infrarrojo la desaparición de la banda
15 carbonilo (1700-1710 cm^{-1}) y la aparición de la banda carboni-
lo éster (1730-1745 cm^{-1}) y la banda hidroxilo (3500 cm^{-1}).
Al cabo de 8 horas, se filtra la mezcla de reacción y el sólido
se lava dos veces con acetona. Se seca el sólido, se pesa
y se identifica como ácido tereftálico sin reaccionar por su
20 espectro infrarrojo y su punto de fusión. El filtrado (400 ml)
se añade con agitación sobre la mezcla de hexanos (1200 ml)
para precipitar el éster tereftalato. El precipitado sólido
se filtra, se seca, se pesa (0,102 moles) y se identifica co-
mo tereftalato de bis(2-hidroxietilo) por espectro infrarrojo.
25 Se determina que el punto de fusión del material es de 105-
109°C (valor en la bibliografía igual a 109°C). En estas con-
diciones, la conversión es del 41 % basándose en el ácido de
partida y el 99 % del ácido convertido se aísla en forma de
producto. El producto es de color amarillo.

30 Análisis: Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$: C, 56,8 ; H, 5,5

335963

23



Encontrado: C, 56,8; H, 6,03

EJEMPLO VII

Los siguientes datos indican el efecto catalítico de otros diversos catalizadores de cromo (III) sobre la conversión del ácido tereftálico en tereftalato de bis(2-hidroxietilo) a una temperatura de unos 40-50°C durante 6 horas, empleando el 1 % en peso de catalizador. Se utiliza una relación en moles de 1:2,2 de ácido tereftálico a óxido de etileno. El disolvente es 4-metil-2-pentanona.

Catalizador de cromo	Porcentaje de conversión	Porcentaje de rendimiento
Oleato de cromo	9,05 %	95 %
Naftenato de cromo	4,57 %	94 %

El octoato de cromo, oleato de cromo, naftenato de cromo, acetato de cromo y acetilacetato de cromo son también catalizadores eficaces en la proporción del 1 %, bajo presión, a 105-110°C para dar conversiones casi cuantitativas de ácido tereftálico en tereftalato de bis(2-hidroxietilo), en 2 a 4 horas. El octoato cobaltoso y el acetilacetato cobáltico presentan un efecto catalítico escaso o nulo en condiciones similares.

EJEMPLO VIII

Preparación de trimesato de tri(2-hidroxietilo)

En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo, se colocan 200 ml de 4-metil-2-pentanona y 0,1 moles de ácido trimésico. Sobre la mezcla se añaden 0,33 moles de óxido de etileno conteniendo suficiente octoato de cromo para proporcionar el 1 % sobre el peso del ácido. Mientras la mezcla de reacción se agita y se mantiene a la temper

335963



1 ratura ambiente, se determina el grado de reacción por análisis
lisis infrarrojo por la desaparición de la banda carbonilo
(1700 cm^{-1}) y la aparición de las bandas carbonilo éster
(1710 cm^{-1}) e hidroxilo (3320 cm^{-1}). Al cabo de 44 horas, se
5 aisla el producto por filtración del ácido que no ha reaccio-
nado (0,0114 moles) y concentración del filtrado hasta la mi-
tad de su volumen (100 ml); se añade la mezcla de hexanos
(500 cc) para realizar la precipitación del trimesato de tri-
(2-hidroxietilo). El producto crudo se filtra y se purifica
10 redisolviéndolo en 100 ml de acetona y precipitando con mez-
cla de hexanos (300 ml). El producto resultante (0,077 mo-
les) funde a 132-137°C y el espectro infrarrojo concuerda
con la estructura del producto deseado. En estas condiciones,
la conversión es de 89 % basándose en el ácido de partida y
15 el 87 % del ácido convertido se aisla en forma de producto.

EJEMPLO IX

En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1 li-
tro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y conden-
sador de reflujo, se coloca PBAN, un terpolímero de ácido
20 acrílico, acrilonitrilo y butadieno, (250 g) y óxido de eti-
leno (0,165 moles) conteniendo octoato de cromo disuelto en
una cantidad igual aproximadamente al 0,5 % del peso del áci-
do. La temperatura se eleva con agitación y se mantiene en-
tre 40 y 50°C. El grado de reacción se determina por análi-
25 sis infrarrojo. Al cabo de 4 horas aproximadamente, se desga-
sifica la mezcla de reacción en un evaporador a 50°C y 0,4 mm,
durante 2 horas. El producto tiene un equivalente ácido para
100 g de 0,0004, mientras que el material de partida conte-
nía 0,0602 equivalentes por cada 100 g. La conversión del áci-
30 do en éster es prácticamente cuantitativa.



EJEMPLO X

335963

La reacción de ácido acrílico con óxido de etileno, bajo presión, en presencia del 1 % aproximadamente de octoato de cromo a 52-65°C da acrilato de 2-hidroxietilo con un rendimiento bruto cuantitativo. El material se aísla por destilación de película que cae (115°C/0,14 mm) con un rendimiento del 85,0 % y una pureza del 96,8 %.

EJEMPLO XI

Varios prepolímeros conteniendo grupos carboxilo así como ácidos dímeros y trímeros se hacen reaccionar con óxido de etileno en presencia de octoato de cromo al 1 %. Las reacciones tienen lugar en unas 4 horas a una temperatura de 40-50°C y a la presión atmosférica. El espectro infrarrojo indica la formación cuantitativa de los correspondientes ésteres 2-hidroxietílicos basándose en la aparición de las bandas carbonilo éster e hidroxilo. Para confirmar estas observaciones se determina el equivalente ácido por cada 100 g. Los datos se encuentran tabulados a continuación.

Prepolímero	Peso equi valente	Equiv. ácido/100 g	
		Antes	Después
PBAN Terpolímero de acrilonitrilo, butadieno y ácido acrílico de Naugatuck Chem. o Am. Synth. Rubber	1667,0	0,0602	0,0004
Hycar Polibutadienos terminados en carboxilo de B.F. Goodrich	2447,0	0,0408	0,0018
Telagen Polibutadieno terminado en carboxilo de General Tire	2909,0	0,0345	0,0019
Butarez CTL Polibutadieno terminado en carboxilo de Phillips Pet.	2864,0	0,0349	0,0023
Acido dímero Acidos grasos dimerizados, Emery, Gen. Mills, Archer Daniels Midland etc.	291,5	0,3430	0



335963²³ FNE

	Prepolímero	Producto	% de re- acción	Indice de	Peso equi-
				hidroxilo	valente
5	EBAN	Terpolímero de acrí- lonitrilo, butadieno y ácido acrílico de Naugetuck Chem. o Am. Synth. Rubber	99,3	-	-
	Hycar	Polibutadienos ter- minados en carboxi- lo de B.F. Goodrich	95,6	59,8	936,5
	Telagen	Polibutadieno termi- nado en carboxilo de General Tire	94,5	45,4	1233,4
10	Butarez CTL	Polibutadieno termi- nado en carboxilo de Phillips Pet.	93,4	41,7	1343,3
	Acido dímero	Acidos grasos dime- rizados de Emery, Gen. Mills, Archer Daniels Midland, etc	-	0	-

15 EJEMPLO XII

Un sistema de resina epoxi constituido por una parte de poliéster diácido nº 1025-103 Emery 1025-88, agente de curado de peso equivalente 500 y 4,2 partes de triepóxido P-20485 Shell Epon X-801, resina epoxi de peso equivalente 110 (la forma triepoxidada de 1-aliloxi-2,6-dialilbenceno) se trata a 25°C y 56°C utilizando los catalizadores indicados a conti-
nuación:

		25°C	56°C
	Control	Líquido 72 h.	Líquido 72 h.
25	2-etilhexanoato de cromo al 3%	curado 5 h.	curado 7 min.
	2-etilhexanoato de cromo al 2%	curado 8 h.	curado 12 min.
	2-etilhexanoato de cromo al 1%	curado 12 h.	curado 17 min.
	2-etilhexanoato de hierro al 2%	curado 60 h.	curado 120 min.
	N,N-dimetilbencilemina al 2%	líquido 72 h.	líquido 72 h.

30 A partir de los datos anteriores puede verse que el ca-

335963

29 ENE



1 -talizador de sal de cromo trivalente es eficaz para reali-
zar rápidos curados a la temperatura ambiente de sistemas
constituídos por ácido carboxílico orgánico y resina epoxi.
Aunque el 2-etilhexanoato de hierro al 2 % provoca la gelifi-
5 cación del sistema ácido orgánico - resina epoxi en unas diez
veces el tiempo requerido para la gelificación del corres-
pondiente sistema catalizado con cromo, el curado final de
este sistema catalizado con hierro requiere un tiempo alrede-
dor de 20 veces mayor, dando un producto todavía más blando
10 que el obtenido a partir de los catalizadores de cromo. Es-
to indica que los catalizadores de hierro no provocan un cu-
rado tan completo como el cromo. Además, cuando se añaden
las sales de hierro se produce un espesamiento inmediato del
sistema, mientras que el cromo aumenta poco o nada la visco-
15 sidad inicial del sistema. Además, los sistemas catalizados
con cromo curan muy poco después de la gelificación, en con-
traste con los largos tiempos de curado después de la geli-
ficación de los sistemas catalizados con hierro. Los catali-
zadores de hierro son evidentemente demasiado lentos para
20 ser utilizados en sistemas a la temperatura ambiente. Como
demuestran los datos anteriores, el catalizador de amina ter-
ciaria por sí solo es prácticamente ineficaz a la temperatu-
ra ambiente.

25 Cuando se repite el experimento anterior utilizando pe-
queñas cantidades de sales de níquel, cobalto y manganeso de
ácidos monocarboxílicos alifáticos, se observa que el efecto
de catalisis es escaso o nulo.

EJEMPLO XIII

30 Un sistema de resinas constituído por 30 partes de di-
ácido Emery 1025-94 (un poliéster terminado en ácido de áci-

335963



1 do azelaico y neopentilglicol con un peso equivalente de
 1000), una parte de Empol 1040 (un triácido obtenido por tri-
 5 merización de un ácido graso C₁₈ no saturado y con un peso
 equivalente de 283) y 6,6 partes de DER 332 [diglicidiléter
 de 2,2-di(p-hidroxifenil) propano] se trata a 25°C y 56°C uti-
 lizando los catalizadores indicados a continuación:

	<u>25°C</u>	<u>56°C</u>
Control	Líquido 76 h.	Líquido 76 h.
2-etilhexanoato de cromo al 3%	curado 7 h.	curado 50 min.
10 N,N-dimetilbencilamina al 2%	líquido 76 h.	líquido 68 h.

EJEMPLO XIV

Un sistema de resina epoxi constituido por una parte de
 DER 332 y 1,5 partes de Empol 1040 se trata a 25°C y 56°C uti-
 lizando los siguientes catalizadores:

	<u>25°C</u>	<u>56°C</u>
Control	Líquido 76 h.	Líquido 76 h.
2-etilhexanoato de cromo al 3%	curado 8½ h.	curado 18 min.
15 N,N-dimetilbencilamina al 2%	líquido 76 h.	curado 68 h.

EJEMPLO XV

20 El sistema de resina epoxi del Ejemplo XII se trata con
 oleato de cromo trivalente con los siguientes resultados:

	<u>25°C</u>	<u>56°C</u>
Oleato de cromo al 3%	curado 46 h.	curado 3 h.
Oleato de cromo al 6%	curado 28 h.	curado 56 min.

EJEMPLO XVI

25 Un sistema de resina epoxi constituido por 5,6 partes de
 Unox Epoxide 201, peso equivalente 156 (3,4-epoxi-6-metil-ci-
 clohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo) y
 3,4 partes de Empol 1040 se trata a 25°C y 56°C dando los si-
 30 guientes resultados:

335963

23



25°C

56°C

Control	Líquido 48 h.	Líquido 48 h.
2-etilhexanoato de cromo al 2%	curado 12 h.	curado 45 min.
N,N-dimetilbencilamina al 2%	líquido 48 h.	curado 47 h.

Hemos hallado que los catalizadores de compuestos de cromo trivalente catalizan rápidamente a la temperatura ambiente para producir una variedad de productos que oscilan entre resinas muy flexibles y resinas muy duras, según los materiales de partida utilizados. Mediante el método de esta invención se proporciona una nueva familia de adhesivos que solidifican a la temperatura ambiente, con una gama infinita de periodos de duración en el envase comprendida entre algunos minutos y varios meses, alterando simplemente la proporción de catalizador en un sistema dado de resina epoxi. Los catalizadores del presente invento también proporcionan curados a la temperatura ambiente con efectos exotérmicos controlados o suaves cuando se utilizan en coladas en masa o encapsulaciones.

EJEMPLO XVII

Se hace reaccionar óxido de etileno y ácido tereftálico, en cantidades aproximadamente estequiométricas, en fase de vapor a unos 160°C, en presencia del 2 % en peso aproximadamente de trióxido crómico sobre el peso de las sustancias reaccionantes. Se obtiene tereftalato de bis(2-hidroxietilo) con buen rendimiento.

Cuando se repite el ejemplo anterior utilizando cromito de cobre y dicromato potásico respectivamente en lugar de trióxido crómico, se obtienen también buenos resultados.

Habiendo descrito completamente nuestra invención, estará limitada solamente por las reivindicaciones anejas.

20



335963

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Un método de catalizar la reacción de un ácido carboxílico con un compuesto de oxígeno oxirano que consiste en llevar a cabo la reacción en presencia de una cantidad catalítica efectiva de un compuesto de cromo trivalente.

2. Un método según la reivindicación 1, en el cual el ácido carboxílico es un ácido policarboxílico.

3. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el catalizador es un compuesto orgánico de cromo trivalente.

4. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el compuesto de oxígeno oxirano es una resina epoxi y en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura inferior a unos 100°C.

5. Un método según la Reivindicación 4, en el cual la reacción se lleva a cabo aproximadamente a la temperatura ambiente.

6. Un método según la Reivindicación 4, en el cual el catalizador es 2-etilhexanoato de cromo.

7. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el compuesto de oxígeno oxirano es óxido de etileno y el ácido polibásico es ácido tereftálico y el catalizador es un compuesto orgánico de cromo trivalente.

8. Un método según la Reivindicación 7, en el cual el catalizador es octoato de cromo trivalente.

9. Un método según la Reivindicación 1 en el cual el compuesto oxirano está seleccionado entre el grupo formado por 1,2-epoxialcanos y epoxicicloalcanos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono.

10. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el ácido carboxílico tiene un peso molecular de 50 a unos



335963

20 JUN

1 10.000.

11. Un método según la Reivindicación 4, en el cual el catalizador es oleato de cromo.

5 12. Un método según la Reivindicación 4, en el cual la sal de cromo está seleccionada entre el grupo formado por cresilatos, naftenatos, alcanoatos, alquilbenzoatos, alcoxi-benzoatos y quelatos.

10 13. Un método según la Reivindicación 4, en el cual el catalizador es 2-etilhexanoato de cromo y la reacción se lleva a cabo aproximadamente a la temperatura ambiente.

14. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el catalizador se encuentra presente en una cantidad comprendida entre el 0,1 % y el 10 % aproximadamente en peso de las sustancias reaccionantes.

15 15. Un método según la Reivindicación 4, en el cual la resina epoxi está constituida por 1-aliloxi-2,6-dialilbenzeno epoxidado.

20 16. Un método según la Reivindicación 4, en el cual la resina epoxi está constituida por éteres diglicídicos de 2,2-di(p-hidroxifenil)propano.

17. Un método según la Reivindicación 4, en el cual la resina epoxi está constituida por 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo.

25 18. Un método según la Reivindicación 4, en el cual el ácido polibásico está constituido por el diácido procedente de un exceso de ácido axelaico polimerizado con neopentilglicol.

19. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el ácido carboxílico es ácido trimésico.

30 20. Un método según la Reivindicación 1, en el cual

335963

20



1

el ácido carboxílico es un polibutadieno terminado en carboxilo.

5

21. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el compuesto oxirano es 1,2-epoxihexano.

22. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el compuesto oxirano es óxido de etileno.

23. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el compuesto oxirano es óxido de propileno.

10

24. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el compuesto oxirano es óxido de ciclohexeno.

25. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el ácido carboxílico es ácido acrílico.

26. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el ácido carboxílico es ácido tereftálico.

15

27. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el ácido carboxílico es ácido isoftálico.

28. Un método según la Reivindicación 1, en el cual el ácido carboxílico es ácido metacrílico.

20

29. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN METODO DE CATALIZAR LA REACCION DE UN ACIDO CARBOXILICO CON UN COMPUESTO DE OXIGENO OXIRANO.

25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintitrés páginas mecanografiadas.

30

Madrid, 23 de enero 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.