

357402

Fw 5472



1968

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente
en Frankfurt (Main) (Republica Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE RESINAS EPO-
XIDICAS"

Memoria Descriptiva

La presente invención concierne a un procedimiento
para el endurecimiento de resinas epoxídicas mediante ácidos
de Lewis y ácidos fosfónicos, y respectivamente monoésteres
de ácido fosfórico.

5

Para el endurecimiento de resinas epoxídicas, se



AGO. 1968

emplean en la mayoría de los casos aminas, fenoles polivalentes o anhídridos de ácido dicarboxílico, como anhídrido de ácido maléico, anhídrido de ácido ftálico o anhídridos de ácido alquenilsuccínico. Las aminas pueden ser tanto monofuncio-
10 nales como polifuncionales y poseer grupos amínicos primarios, secundarios o incluso terciarios. Además, se han propuesto como endurecedores, poliamidas, ácidos orgánicos o inorgánicos como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácido fosfórico, monoésteres de ácido fosfórico, y ácidos fosfónicos,
15 y también ácidos de Lewis, como trifluoruro de boro y sus complejos con éteres, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y aminas.

El endurecimiento con aminas y anhídridos de ácido dicarboxílicos es realizado normalmente con alimentación de
20 calor y respectivamente, para la obtención de propiedades óptimas, es necesario, en caso de endurecimiento exotérmico con aminas alifáticas, un endurecimiento ulterior mediante un ulterior calentamiento. También el endurecimiento de resinas epoxídicas con ácido fosfórico, monoésteres de ácido fosfórico,
25 ácidos fosfónicos y ácidos de Lewis, como trifluoruro bórico y sus complejos con éteres, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos, se desarrolla exotérmicamente.

Sin embargo, se ha comprobado que el endurecimiento
30 de resinas epoxídicas con, por ejemplo $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$



1968

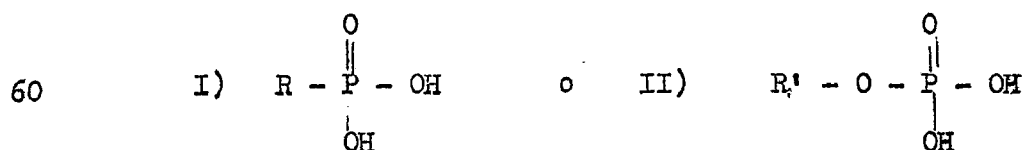
incluso cuando éste es empleado disuelto para una mejor miscibilidad con la resina epoxídica en más éter dietílico, no resulta completo a 30° C., ya que a los 15 minutos está transformado sólo el 43% y respectivamente a los 60 minutos sólo el 60% de los grupos epoxídicos. La incompleta transformación es atribuida al elevado aumento de viscosidad, que se produce rápidamente al avanzar la transformación, por la formación de la estructura tridimensional. La movilidad de las cadenas de polímero es reducida entonces grandemente y el grado de endurecimiento empieza a depender de la posibilidad de difusión de las moléculas de polímero. Sólo mediante un ulterior calentamiento a 120° C. se consigue una total transformación y las buenas propiedades con ella relacionadas.

En la transformación de resinas epoxídicas con monoésteres de ácido fosfórico o ácidos fosfónicos, puede conseguirse una completa transformación de los grupos epoxídicos con un desarrollo exotérmico del endurecimiento, distinguiéndose los productos de endurecimiento por sus buenas propiedades mecánicas y su elevada estabilidad térmica. Sin embargo, una desventaja frente a los productos endurecidos con aminas está constituida por sus malas resistencia a los disolventes y estabilidad a los álcalis.



D. 1968

55 Ahora bien, se ha hallado un procedimiento para el endurecimiento de resinas epoxídicas, caracterizado por el hecho de que, como endurecedor, se emplea una mezcla de ácidos de Lewis con uno o más compuestos de fósforo de la fórmula



65 donde R y R' representan alquilo con 1 a 10, y preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono, o arilo, cicloalquilo, alcarilo, aralquilo, alcoxialquilo, alcoxiarilo, oxialquilo, oxiarilo y alquenilo y están eventualmente sustituidos por halógeno.

Por el procedimiento de la invención se obtienen, sin alimentación exterior de calor y con una total transformación de los grupos epoxídicos, productos de elevada estabilidad a los álcalis.

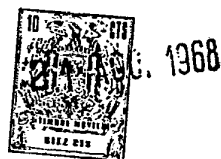
70 Como compuestos de fósforo, pueden emplearse ácido vinil-, metil-, etil-, 2-cloroetil-, 1,2-dicloroetil-, ácido propil-, butil-, o hidroximetanfosfónico, ácido 1-hidroxi-etilfosfónico, ácido 2-hidroxi-propano-2-fosfónico, ácido alfa-hidroxi-bencilfosfónico, ácido fenilfosfónico o los ésteres
75 monoalquílicos, cicloalquílicos y monoarílicos del ácido fosfórico, como por ejemplo los ésteres metílico, etílico, pro-



pílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, terciobutílico, metoxietílico, butoxietílico, fenílico, 2-metilfenílico, 3-metil-fenílico, 2,4,6-triclorofenílico o 2,4,6-tribromofenílico. Particularmente adecuados son el éster monometílico del ácido fosfórico y los ácidos fosfónicos, preferiblemente los ácidos vinil- y alquilfosfónicos.

Los monoésteres de ácido fosfórico pueden estar impurificados por una proporción mayor o menor del correspondiente diéster, como se obtiene en la transformación de pentóxido de fósforo con alcoholes o fenoles. Los mencionados ácidos fosfónicos y monoésteres de ácido fosfórico pueden ser empleados hasta cantidades equivalentes, es decir un equivalente hidroxílico del compuesto de fósforo por equivalente de epóxido, referido a la resina epoxídica. Sin embargo, en lo que concierne a las propiedades de los productos de endurecimiento, ha resultado ventajoso emplear cantidades de los mencionados compuestos de fósforo inferiores a las equivalentes, y preferiblemente un 0,2 - 0,6 de equivalente hidroxílico por equivalente epoxídico.

Los catalizadores empleados en combinación con los mencionados compuestos de fósforo como endurecedores son los ácidos de Lewis, como el trifluoruro de boro, el tritloruro de estaño, el pentacloruro de antimonio, el pentafluoruro



100 de fosforo y el pentafluoruro de antimonio, y preferiblemente los compuestos de adición de trifluoruro de boro con aminas aromáticas de un valor pK_b de 9 - 16, por ejemplo difenilamina, 2,4-dicloroanilina, 2-cloroanilina, 3-cloroanilina, orto-fenilendiamina y éster etílico de ácido p-aminobenzoico. El empleo de éstos complejos de trifluoruro de boro con aminas aromáticas es particularmente ventajoso porque a través de la basicidad de la amina puede regularse el período de aplicación o de vida útil de la mezcla de endurecimiento. Los complejos del trifluoruro de boro con aminas aromáticas son sustancias sólidas a temperatura ambiente. Para un más fácil manejo, pueden ser empleados en forma de solución en éteres como éter dietílico, éter diisopropílico, dioxano, éter dimetílico de glicol etilénico, éter dimetílico de glicol dietilénico y éter dietílico de glicol dietilénico, o en alcoholes, como metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, alcohol butílico, alcohol hexílico, éter monobutílico de glicol dietilénico, glicol etilénico, glicol dietilénico, glicol trietilénico y butandiol-1,4 o en cetonas, como acetona, metiletiletetona y metilisobutiletetona y aminas aromáticas débilmente básicas, como 2-cloroanilina o 3-cloroanilina. Asimismo los mencionados líquidos auxiliares pueden ser empleados como agentes de disolución y respectivamente de complejación para los mencionados catalizadores gaseosos a temperatura ambiente, como

105

110

115

120



125 fluoruro de boro o pentafluoruro de fósforo. Sin embargo, lo más ventajoso es emplear los compuestos de fósforo, destinados a ser utilizados según la invención, como disolventes para los ácidos de Lewis catalizadores del endurecimiento, ya que, de este modo, los productos de endurecimiento no contienen restos de disolvente.

130 La concentración del catalizador en el disolvente es, preferiblemente, del 10 al 50% en peso y la cantidad de catalizador del 0,01 al 5, y preferiblemente del 0,1 al 3% molar, referido al equivalente epoxídico medio de la resina empleada.

135 Por el procedimiento según la invención son endurecidas las resinas epoxídicas conteniendo varios - preferiblemente de 2 a 10 - grupos epoxídicos en la molécula, por ejemplo los productos de transformación de epiclorhidrina con alcoholes polivalentes, preferiblemente 2,2-(p,p'-dihidroxidifenil)-propano, y especialmente con fenoles polivalentes con uno y varios núcleos. Además, pueden emplearse también ésteres di- y poliglicídicos. Para la obtención de productos de endurecimiento son también adecuados compuestos obtenidos por epoxidación de di- y poliolefinas, dienos, dienos cíclicos y ésteres de ácido carboxílico no saturados
140
145 diolefinicamente. Asimismo, pueden emplearse telómeros



y cotelómeros que contienen grupos de éteres glicídicos y/o de ésteres glicídicos. Además es posible sustituir entre el 1 y el 60% en peso, y preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso de las resinas epoxídicas por otros compuestos polimerizables catiónicamente. Tales compuestos son, por ejemplo, éteres cíclicos como óxidos de propileno, epiclorhidrina, éter fenilglicídico, 3,3-bis-(clorometil)-oxaciclobutano, trioxano y tetrahidrofurano. También son de considerar los acetales cíclicos o lactonas. Prevalentemente, se emplean para el endurecimiento resinas epoxídicas líquidas a temperatura ambiente con equivalentes epoxídicos de 100 - 300. Sin embargo, pueden emplearse también resinas epoxídicas sólidas u otras de más elevados equivalentes epoxídicos, siempre que puedan ser obtenidas líquidas mediante adición de disolventes o comonómeros.

El endurecimiento se verifica mediante adición a temperatura ambiente de la mezcla constituida por uno o varios de los mencionados compuestos de fósforo y ácido de Lewis a la resina epoxídica. Los componentes para mezclar pueden tener temperaturas iguales o distintas, de por ejemplo, 5 - 45° C., y preferiblemente de 10 - 35° C.

A la resina epoxídica o a la mezcla endurecedora pueden añadirsele también colorantes y rellenos como lana



1968

170 de madera, talco, amianto, tierra de infusorios, aluminio en polvo, hollín, óxido de hierro o dióxido de titanio.

175 La resina puede ser mezclada con la mezcla endurecedora mediante un agitador adecuado, preferiblemente un agitador rápido. Sin embargo, puede emplearse también aparatos especiales para la mezcla, como por ejemplo una pistola pulverizadora provista de una alimentación independiente para la resina y de otra para el endurecedor mezclándose en dicha pistola los componentes y aplicándose a continuación sobre la superficie para revestir.

180 Normalmente, la mezcla puede ser agitada durante 10 segundos hasta 3 minutos antes de que empiece el endurecimiento con aumento de temperatura, lo cual es suficiente para una radical homogeneización. La mezcla endurecedora es llevada luego a un molde, moldeada en película o pulverizada sobre los más distintos materiales, como metales, cerámica, textiles, papel, landa de vidrio o vellón de fibra.

185 El periodo de vida útil de la mezcla endurecedora depende en cada caso de la resina epoxídica empleada, del catalizador, y de la temperatura inicial elegida de los componentes de la mezcla. El máximum de temperatura en el producto de endurecimiento es alcanzado normalmente después de 190 20 segundos hasta 10 minutos y la reacción de reticulación,



AGÜ. 1968

195

que conduce al producto sólido de endurecimiento, ha concluido esencialmente a los 5 minutos hasta 1 hora, incluso a temperatura ambiente.

200

En comparación con procedimientos ya conocidos, según los cuales se endurecen resinas epoxídicas preferiblemente líquidas con ácidos de Lewis a temperatura ambiente sin alimentación de calor exterior, en presencia de disolventes o plastificantes especiales, el procedimiento según la invención se distingue, además de por su desarrollo exotérmico, de la elevada velocidad de polimerización y de la reacción que concluye en pocos minutos, por el hecho de que los compuestos de fósforo empleados según la invención son incorporados a la resina con poliadicción con los grupos epoxídicos, es decir que los productos de endurecimiento no contienen disolventes ni plastificantes que exuden, y por tanto no requieren endurecimiento ulterior o secado alguno.

205

210

Las resinas epoxídicas endurecidas poseen, cuando se emplean los derivados de ácido fosfónico anteriormente mencionados, propiedades de autoextinción, se distinguen por su adherencia particularmente buena a los más distintos materiales, como acero, aluminio, cartón, loza, cerámica y plásticos y representan, aplicados como revestimiento a metales, un eficaz agente protector contra la corrosión y la oxidación.

215



220 Los productos obtenidos según la invención sirven para esmaltar, solidificar vellón, reforzar fibras de vidrio pegar e impregnar los más distintos materiales, así como para revestir en capa tejidos, papel, metales, madera y plásticos.

225 Los revestimientos se distinguen por su gran dureza, tenacidad y brillo, así como por su excelente resistencia a la acción de ácidos, bases y disolvente orgánicos. No se producen cambios de color como los que se observan con frecuencia en las resinas endurecidas con aminas. Si los revestimientos tienen que poseer una buena acción antioxidante, se emplean preferiblemente cantidades de compuesto de fósforo superiores a las equivalentes, para que se encuentren a 230 disposición en el metal grupos ácidos todavía libres para la reacción y la adhérencia.

Ejemplo 1 (según la invención)

235 Se mezclan a 25° C con una solución de 0,75 ml de $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ en 11,4 g de ácido vinilfosfónico, 100 g de una resina epoxídica de peso molecular 400, de un equivalente epoxídico de 190 y de una viscosidad de Hoeppler de 11.800 cp a 25° C. obtenidos partiendo de epiclorhidrina y de 2,2-(p,p'-dioxidifenil)-propano. Una vez empezada la po-



1968

240 limerización exotérmica, se vierte la mezcla en película
sobre una chapa metálica. Sin ulterior calentamiento, se
obtiene una película dura de buena tenacidad y buena ad-
herencia. Como puede verse por el espectro infrarrojo,
245 los grupos epoxídicos están completamente transformados. La
película es insoluble en ciclohexanona y tolueno y resistent-
e a la solución de sosa cáustica al 5%.

Ensayo comparativo 1

Se procede como en el ejemplo 1, pero sin adición
de ácido vinilfosfónico, de modo que, al agitar, no puede
obtenerse mezcla homogénea alguna de resina epoxídica y de
250 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Ensayo comparativo 2

Si se trabaja como en el Ensayo comparativo 1,
pero se mezcla de forma homogénea el eterato de fluoruro
bórico como solución en éter dietílico con la resina epoxi-
255 dica, agitando, y se vierte en película la mezcla de resina/
endurecedor, los grupos epoxídicos, como puede verse por el
espectro infrarrojo, no están todavía completamente trans-
formados ni después de un día a temperatura ambiente y de
la evaporación del éter dietílico. Sólo mediante un ulterior
260 calentamiento a 120° C. se consigue una total transformación.

Ensayo comparativo 3

Si se trabaja como en el Ejemplo 1, pero sin adi-
ción de eterato de fluoruro bórico, se obtiene un producto
soluble en ciclohexanona. El caso es el mismo si se emplea



AG. 1968

265 una cantidad equivalente de ácido vinilfosfónico, es decir 28,5 g por 100 g de resina, y se endurece ulteriormente el producto a 160° C. Los productos muestran una mala resistencia al álcali diluido.

Ejemplo 2 (según la invención)

270 Se agitan 100 g de resina epoxídica, caracterizados por los datos del ejemplo 1, con una solución de 1 ml de eterato de fluoruro bórico en 16,2 g de éster monobutílico de ácido fosfórico. Se vierte la mezcla en película obteniéndose una película dura y clara de buena estabilidad
275 térmica y resistencia al álcali y a los disolventes orgánicos.

Ensayo comparativo 4

Si se procede como en el Ejemplo 2, pero sin adición de eterato de fluoruro bórico y se endurece durante 30
280 minutos a 150° C. la película aplicada, se obtienen también una película tenaz e insoluble en tolueno que, sin embargo, no es resistente a la solución de sosa caústica al 5%.

Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 23 de Agosto de 1967 con el número F 53
285 308 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4° del Convenio de la Unión.



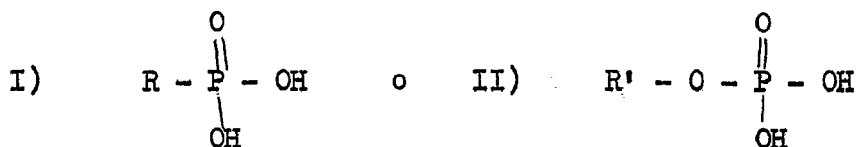
REIVINDICACIONES

=====

290

1).- Procedimiento para el endurecimiento de resinas epoxídicas, caracterizado por emplearse como endurecedores mezclas de ácidos de Lewis con uno o más compuestos de fósforo de la fórmula

295



representando R y R' alquilo con 1 a 10, y preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono, o arilo, cicloalquilo, alcarilo, aralquilo, alcoxialquilo, alcoxiarilo, oxalquilo, oxiarilo y alquenilo y estando eventualmente sustituidos por halógeno.

300

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como ácidos de Lewis complejos de BF_3 con aminas de calor pK_b 9 - 16.

305

3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse un 0,1 a 3% molar de ácido de Lewis, referido al equivalente epoxídico medio de la resina empleada.

310

4).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse el compuesto de fósforo y respectivamente la mezcla de los compuestos de fósforo en una cantidad tal que está presente el 0,2 - 0,6 de equivalentes



hidroxilicos por equivalentes epoxídicos.

5).- "PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE RESINAS EPOXIDICAS".

315 Esta Memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 21 de Agosto de 1968

A handwritten signature or set of initials, possibly 'Ca', written in dark ink.