

357403

Fw 5461



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 LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULA-
RES A BASE DE RESINAS EPOXIDICAS"

- - - - -

Memoria Descriptiva

El presente invento se refiere a la obtención
de plásticos celulares por endurecimiento de resinas epo-
xídicas mediante ácidos de Lewis y ácidos fosfónicos o,
respectivamente, monoésteres de ácido fosfórico.

5

La obtención de plásticos celulares a partir de



GO. 1968

10 resinas epoxídicas con adición de agentes porógenos inertes, reguladores del tamaño de poros y endurecedores catalíticos, como tetracloruro de estaño y trifluoruro de boro, así como sus complejos con éteres, alcoholes, ácidos carboxílicos o aminas, es ya conocida. Como endurecedores en la espumación de resinas epoxídicas se han propuesto, además, aminas fenoles polivalentes, ácido fosfórico, ácidos policarboxílicos y sus anhídridos. Se conoce asimismo el endurecimiento de resinas epoxídicas por medio de ácidos fosfónicos y
15 y monoésteres de ácido fosfórico.

Si, como endurecedores en la espumación de resinas epoxídicas líquidas se emplean ácido fosfórico, monoésteres de ácido fosfórico o ácidos fosfónicos, con adición de agentes porógenos y reguladores del tamaño de poros líquidos, se obtienen plásticos celulares con resistencia mecánica de-
20 ficiente; por otra parte, los plásticos celulares fabricados por medio de complejos de fluoruro de boro con éteres, alcoholes o aminas aromáticas débilmente básicas, muestran encogimiento o formación de grietas como propiedades indeseables.
25

El presente invento se propone resolver el problema de eliminar los mencionados inconvenientes.

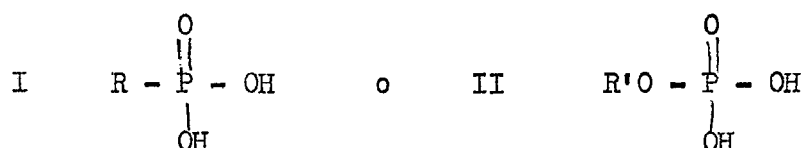
Se ha descubierto ahora un procedimiento para la fabricación de plásticos celulares por endurecimiento de



AGO. 1968

30 resinas epoxídicas en presencia de agentes porógenos y reguladores del tamaño de poro líquidos e inertes, que se caracterizan porque, como endurecedores, se emplean mezclas de ácidos de Lewis con uno o más compuestos de fósforo de las fórmulas.

35



40

en las que R y R' significan alcohol con 1 a 10, de preferencia con 1 a 5 átomos de carbono, o arilo, cicloalcohol, alcarilo, aralcohol, alcoxialcohol, alcoxiarilo, oxialcohol, oxiarilo y alqueno, todos aquellos eventualmente sustituidos por halógeno.

45

Como compuestos de fósforo pueden emplearse ácidos vinil-, metil-, etil-, 2-cloroetil-, 1,2-dicloroetil-, propil-, butil-, hidroximetil-fosfónicos, ácido 1-hidroxietil-fosfórico, ácido 2-hidroxiopropano-2-fosfónico, ácido alfa-hidroxibencilfosfónico, ácido fenilfosfónico, o los ésteres monoalcohólicos, monocicloalcohólicos, y monoarílicos del ácido fosfórico, como, por ejemplo, los ésteres metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, terc-butílico, metoxietílico, butoxietílico, fenílico, 2-metilfenílico, 3-metilfenílico, 2,4,6-triclorofenílico o 2,4,6-

50



1968

55 tribromofenílico. Son especialmente apropiados los ésteres monométílicos del ácido fosfórico y los ácidos fosfónicos, preferiblemente los ácidos vinil- y alcohol-fosfónicos.

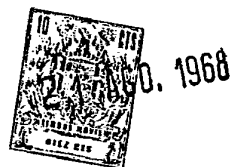
60 Los monoésteres de ácido fosfórico pueden estar impurificados con una proporción mayor o menor del correspondiente diéster, como se obtienen en la reacción de pentóxido de fósforo con alcoholes o fenoles. Los mencionados ácidos fosfónicos y monoésteres de ácido fosfórico pueden emplearse hasta en cantidades equivalentes, referidas a la resina epoxídica, es decir, un equivalente de hidroxilo del compuesto de fósforo por equivalente de epóxido. Pero en lo que se refiere a las propiedades de las espumas ha
65 demostrado ser ventajoso emplear cantidades menores de las equivalentes de los mencionados compuestos de fósforo, preferiblemente 0,2 a 0,6 equivalentes de hidroxilo por equivalente de epóxido.

70 Como catalizadores que pueden emplearse como endurecedores en combinación con los mencionados compuestos de fósforo son apropiados ácidos de Lewis, como el trifluoruro de boro, el tetracloruro de estaño, el pentacloruro de antimonio, el pentafluoruro de fósforo y el pentafluoruro de antimonio, preferiblemente los compuestos de adición de tri-
75 fluoruro de boro con aminas aromáticas de valor p^{K_b} de 9 a



10. 1968

16, por ejemplo difenilamina, 2,4-dicloroanilina, 2-cloroa-
nilina, 3-cloroanilina, -o-fenilendiamina y éster etílico
del ácido p-aminobenzoico. El empleo de estos complejos de
trifluoruro de boro con aminas aromáticas es especialmente
80 ventajoso, ya que la vía útil del plástico celular puede
regularse por la basicidad de la amina. Los complejos del
trifluoruro de boro con aminas aromáticas son sustancias
sólidas a la temperatura ambiente. Para su más fácil manejo
pueden emplearse en forma de soluciones en éteres, como éter
85 dietílico, éter diisopropílico, dioxano, éter dimetílico
de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol y éter
dietílico de dietilenglicol, o en alcoholes como metanol,
etanol, n-propanol, -i-propanol, alcohol butílico, alcohol
hexílico, éter monobutílico de dietilenglicol, etilenglicol,
90 dietilenglicol, trietilenglicol y butanodiol-1,4, o en ceto-
nas como acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona y
en aminas aromáticas débilmente básicas, como 2-cloroanili-
na o 3-cloroanilina. Los mencionados líquidos auxiliares
pueden emplearse también como agentes disolventes o de for-
95 mación de complejos para los mencionados catalizadores gaseo-
sos a temperatura ambiente, como fluoruro de boro o penta-
fluoruro de fósforo. Asimismo, los compuestos de fósforo a
emplear de acuerdo con el invento pueden servir como disol-
ventes para los ácidos de Lewis que catalizan el endureci-
100 miento.



La concentración del catalizador en el disolvente asciende, de preferencia, a 10 a 50% en peso, y la cantidad de catalizador, a 0,01 a 5, preferentemente a 0,1 a 3% molar, referida al equivalente medio de epóxido de la resina empleada.

105

De acuerdo con el procedimiento según el invento se espuman resinas epoxídicas con varios grupos epoxi, preferiblemente de dos a diez, en la molécula, por ejemplo productos de reacción de epiclorhidrina con alcoholes polivalentes, preferiblemente 2,2-(p,p-dihidroxidifenil)-propano y, en especial, con fenoles mono- y polinucleares, polivalentes. Además, pueden emplearse también ésteres di y poliglicídilicos. Para la espumación son apropiados también compuestos obtenidos por la epoxidación de di- y poliolefinas, dienos, dienos cíclicos, y ésteres de ácido carboxílicos insaturados diolefinicamente. Pueden utilizarse también telómeros y co-telómeros que contengan grupos de éter glicídilico y/o de éster glicídilico. Resulta posible, además, sustituir 1 a 60% en peso, preferiblemente de 5 a 30% en peso de la resina epoxídica por otros compuestos catiónicamente polimerizables. Tales compuestos, son por ejemplo, éteres cíclicos como óxido de propileno, epiclorhidrina, éter fenilglicídilico, 3,3-bis-(clorometil)-oxaciclobutano, trioxano y tetrahidrofurano.

110

115

120



También entran en consideración acetales cíclicos o lactonas.
125 De preferencia para la espumación a la temperatura ambiente,
se emplean resinas epoxídicas líquidas con equivalentes de
epóxido de 100 a 300. Pero también pueden utilizarse resinas
epoxídicas sólidas o las que tienen mayores equivalentes de
130 epóxido siempre que puedan llevarse a la forma líquida por
la adición de disolventes o de co-monómeros.

La espumación de las resinas epoxídicas se reali-
za de modo conocido por adición de hidrocarburos halogena-
dos fácilmente vaporizables o de hidrocarburos tales como
monofluortriclorometano, monofluordiclorometano, 1,2,2-tri-
135 fluor-tricloroetano, 1,2-diclorotetrafluoreetano, cloruro de
metileno o pentano. El agente porógeno se emplea en cantida-
des de 5-30%, referidas a la resina epoxídica.

Para la consecución de poros lo más uniformes po-
sible en el plástico celular es ventajoso, además, añadir
140 aceites de silicona como regulador del tamaño de poros. Ade-
más, pueden agregarse a la mezcla a espumar materias de car-
ga, colorantes, plastificantes o agentes ignifugantes. La
formación de la espuma se inicia por adición a la temperatu-
ra ambiente de la mezcla de compuesto de fósforo y ácido de
145 Lewis a la resina epoxídica que contiene el agente porógeno
y el regulador del tamaño de los poros. Los componentes a



1968

mezclar pueden poseer temperaturas iguales o diferentes de, por ejemplo, 5-45º, preferiblemente 10-35º.

150 La espumación se realiza por la agitación de la mezcla de resina epoxídica, agente porógeno y silicona con la solución del catalizador en el derivado de ácido fosfórico, eventualmente con adición de otros disolventes, a mano o mediante máquinas apropiadas para ello, por ejemplo, en el procedimiento de inyección o en moldes preparados de antemano. Pero también puede mezclarse la solución de endure-

155 cedor que contiene ya el regulador del tamaño de poros y el agente porógeno con la resina epoxídica líquida. La mezcla puede realizarse mediante un sencillo dispositivo agitador mecánico o en máquinas espumadoras. Normalmente, se agita la mezcla durante 20 segundos hasta 3 minutos, antes de que

160 comience la formación de la espuma, lo cual es suficiente para conseguir una íntima homogeneización. La mezcla espumada se transfiere entonces a un molde o se lleva a encima de una cinta de transporte. La vida útil de la mezcla espumada depende en cada caso de la resina epoxídica empleada, del

165 catalizador y de la temperatura inicial elegida de los diversos componentes. La espumación está terminada normalmente al cabo de 20 segundos a 10 minutos y la reacción de reticulación subsiguiente, que conduce al plástico celular



1968

170 firme, está terminada en esencia después de 5 minutos a 1 hora, también a temperatura ambiente.

175 Los plásticos celulares fabricados por el procedimiento de acuerdo con el invento se caracterizan, frente a los plásticos celulares de resina epoxídica fabricados por los procedimientos conocidos hasta ahora, por la facilidad que presentan para su elaboración en productos terminados, por su especial homogeneidad en los tamaños de los poros, por sus buenas propiedades mecánicas así como por su escasa tendencia a la formación de grietas en el interior de los plásticos celulares. Una ventaja especial reside en
180 que pueden utilizarse también resinas epoxídicas de poca viscosidad.

185 Como según el procedimiento descrito, la reticulación completa del plástico celular sólo se inicia después de que se ha hecho totalmente activo, el agente porógeno, pueden fabricarse plásticos celulares de resina epoxídica con pesos específicos especialmente reducidos.

190 Los plásticos celulares fabricados de acuerdo con el invento pueden utilizarse, por ejemplo, como material de embalaje, en construcciones de emparedado y como materiales aislantes contra el frío, el calor, el sonido y los golpes, así como en la industria electrotécnica. Se caracterizan por



1968

una adherencia especialmente buena sobre materiales tales como acero, aluminio, cartón, piedra, cerámica y materiales plásticos.

195 Las partes que se mencionan en los ejemplos siguientes son partes en peso. En el caso del producto empleado en calidad de resina epoxídica se trata de un éter diglicídilico del 2,2-(4,4-dioxidifenil)-propano con un equivalente de epóxido de 190 y una viscosidad de 11.800 cps a 25° C. El
200 aceite de silicona empleado es un producto comercial de la Unión Carbide Corp. que se designa como L 531.

Ejemplo 1 (de acuerdo con el invento)

Una mezcla de 1.000 partes de resina epoxídica, 10 partes de aceite de silicona y 150 partes de triclorofluorometano, se agita a 23° C con una mezcla de 7 partes del complejo de trifluoruro de boro/o-clorocanilina, 7 partes de éter dimetílico de diglicol y 28,5 partes de ácido vinilfosfónico, durante 3 minutos, y , a continuación, se vierte en un
205 molde. La espumación se inicia al cabo de un minuto, la espuma ha alcanzado toda su altura al cabo de 3 minutos y, después de otros dos minutos, está exenta de pegajosidad. Se obtiene un plástico celular de poros finos, homogéneo en su interior, tenaz, con buena resistencia a la abrasión. La resistencia a la compresión asciende, con una densidad de 37 g/l,
210



10. 1968

215 a 1,9 Kg/cm². Las celdas están cerradas en un 73%.

Ensayo comparativo 1

Si se procede como se ha descrito en el ejemplo anterior, pero añadiendo el complejo de trifluoruro de boro/o-cloroanilina disuelto en 47,5 partes de hexanotriol-1,3,5-
220 en lugar de en ácido vinilfosfónico, se obtiene un plástico celular de poros grandes, fuertemente agrietado en su interior, de poca resistencia mecánica, que tiene mala resistencia a la abrasión.

Ensayo comparativo 2

225 Si se procede como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1, pero empleando sólo 5 partes en peso del complejo de trifluoruro de boro/o-cloroanilina, se obtiene un plástico celular blando y de gran encogimiento.

Ensayo comparativo 3

230 Si a una mezcla de 1.000 partes de resina epoxídica 10 partes de aceite de silicona y 150 partes de triclorofluorometano se le incorporan por agitación 114 partes de ácido vinilfosfónico, la mezcla, después de espumación inicial, se desploma de nuevo por completo.

235 Ensayo comparativo 4

Al aumentar la cantidad de ácido vinilfosfónico a 228 partes en el ensayo comparativo 3, se obtiene un plás-



tico celular homogéneo, de poros finos que, no obstante se encoge y no posee resistencia mecánica alguna.

240 Ejemplo 2 (de acuerdo con el invento)

A una mezcla de 1.000 partes de resina epoxídica, 10 partes de aceite de silicona 150 partes de triclorofluorometano, se le añade, agitando a 23° C una mezcla de 5 partes del complejo de trifluoruro de boro/o-cloroanilina, 5 partes de éter dimetílico de diglicol y 85,5 partes de ácido vinilfosfónico en un plazo de 2,5 minutos y se vierte en un molde. La espumación se inicia en seguida; al cabo de 3 minutos, la espuma, con subida uniforme, ha alcanzado su máxima altura; al cabo de otro minuto ya no es pegajosa y al cabo de 2 horas puede cortarse. Se obtiene un plástico celular tenaz, de poros finos, homogéneo, que en su interior no presenta grietas. La resistencia a la compresión asciende, con una densidad de 34 g/l, a 1,5 kg/cm². Las celdillas están cerradas en un 67%.

255 Ejemplo 3 (de acuerdo con el invento)

Una mezcla de 1.000 partes de resina epoxídica, 10 partes de aceite de silicona y 150 partes de triclorofluorometano se agitan con una mezcla de 41 partes de tetracloruro de estaño y 114 partes de ácido vinilfosfónico, de la cual se ha eliminado por calentamiento el cloruro de hidrógeno

260



AGO. 1968

que queda en libertad. Se obtiene un plástico celular de poros finos y tenaz, que no presenta grietas en su interior, con una densidad de 35 g/l.

Ejemplo 4 (de acuerdo con el invento)

265 1.000 partes de resina epoxídica, 10 partes de aceite de silicona, 150 partes de triclorofluorometano, 5 partes de complejo de trifluoruro de boro/o-clorocanilina y 81 partes de éster mono-n-butílico de ácido fosfórico se mezclan y se vierten en un molde. Se obtiene un plástico celular tenaz,
270 homogéneo, de poros finos, exento de grietas, con buena resistencia a la abrasión. La resistencia a la compresión asciende a 1,1 Kg/cm² con una densidad de 33 g/l. Las celdillas están cerradas en un 70%.

Esta solicitud que corresponde a la depositada en
275 Alemania el día 23 de Agosto de 1967 con el número F 53 307 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

R E I V I N D I C A C I O N E S

=====

280 1).- Un procedimiento para la obtención de plásticos celulares por endurecimiento de resinas epoxídicas en presencia de agentes porogenos líquidos inertes y reguladores del tamaño de poro, caracterizado porque, como endurecedores,



285 se emplean mezclas de ácidos de Lewis con uno o más compuestos de fósforo de las fórmulas



290 en que R y R' significan alcoholilo con 1 a 10, preferiblemente con 1 a 5 átomos de carbono, o arilo, cicloalcoholilo, alcarilo, aralcoholilo, alcoxialcoholilo, alcoxiarilo, oxialcoholilo, oxiarilo y alquenilo y, eventualmente, éstos sustituidos por halógeno.

295 2).- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de ácidos de Lewis se emplean complejos de BF_3 con aminas de valor pK_b de 9 a 16.

3).- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace uso de 0,1 a 3 moles por ciento del ácido de Lewis, referidos al equivalente medio de epóxido de la resina empleada.

300 4).- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de fósforo o la mezcla de compuestos de fósforo, se emplean en tal cantidad que estén presentes 0,2 a 0,6 equivalentes hidroxilo por equivalente de epóxido.

305 5).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS



1968

CELULARES A BASE DE RESINAS EPOXIDICAS",

Esta Memoria consta de 15 hojas foliadas y mecano-
grafiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 21 de Agosto de 1.968

A handwritten signature or set of initials, possibly "ba", written in dark ink and underlined.