

307608

Fw 5743

SECCION TECNICA  
REGISTRACION I. P. C.  
CLASE C 08  
SUBCLASE G



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 (República Federal Alemana), por:  
"PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE RESINAS EPOXIDICAS".

-----  
Memoria descriptiva

Para el endurecimiento de resinas epoxídicas, se emplean en la mayoría de los casos, aminas, fenoles polivalentes o anhídridos de ácido dicarboxílico, como por ejemplo anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico o anhídridos de ácido alqueniilsuccínico. Las aminas pueden



10 ser mono- o polifuncionales con grupos amínicos primarios, secundarios o también terciarios. Además, se han empleado como endurecedores poliamidas, ácidos orgánicos e inorgánicos, como por ejemplo ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, como por ejemplo ácido bencen-1,3-disulfónico, ácido fosfórico, monoésteres de ácido fosfórico y ácidos fosfónicos y también ácidos de Lewis, como trifluoruro de boro y sus complejos con éteres, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y aminas.

15 Normalmente, el endurecimiento con aminas y anhídridos de ácidos dicarboxílicos es ejecutado con alimentación de calor, y respectivamente, para la obtención de propiedades óptimas, es necesario en el endurecimiento exotérmico con aminas alifáticas un endurecimiento ulterior con  
20 ulterior calentamiento. También el endurecimiento de resinas epoxídicas con ácido fosfórico, monoésteres de ácido fosfórico y ácidos fosfónicos se desarrolla exotérmicamente, lo mismo que el endurecimiento con ácidos de Lewis, como trifluoruro de boro y sus complejos con éteres, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos, Sin embargo, se ha comprobado que el endurecimiento de resinas epoxídicas con ácidos de Lewis, como por  
25 ejemplo  $BF_3 \times O(C_2H_5)_2$ , incluso cuando éste es empleado disuelto en más éter dietílico para la obtención de una mejor miscibilidad con la resina epoxídica, no ha concluído a -  
30



30<sup>o</sup> C. y a los 15 minutos sólo un 43 % - y, respectivamente, a los 60 minutos sólo el 60 % de los grupos epoxídicos ha reaccionado. La incompleta transformación es atribuida al elevado aumento de viscosidad, debido a la formación de la estructura reticular tridimensional que tiene lugar rápidamente al avanzar la transformación. La movilidad de las cadenas polímeras resulta entonces fuertemente disminuída y el grado del endurecimiento empieza a depender de la posibilidad de difusión de las moléculas del polímero.

Sólo mediante un ulterior calentamiento a 120<sup>o</sup> C. se consiguen una total transformación y las propiedades óptimas con ella relacionadas. Además, los cuerpos moldeados de resinas epoxídicas endurecidas catalíticamente con ácidos de Lewis tienden fuertemente a la formación de grietas debidas a tensiones.

En la transformación de resinas epoxídicas con monoésteres de ácido fosfórico o ácido fosfónico, por el contrario, puede obtenerse una transformación total de los grupos epoxídicos con un desarrollo exotérmico del endurecimiento. Los productos endurecidos se distinguen por sus buenas propiedades mecánicas y por su elevada estabilidad térmica. Sin embargo, una desventaja frente a los productos endurecidos con aminas está constituída por su peor resistencia a los disolventes y estabilidad a los álcalis.

Además, es conocida la copolimerización de resinas



epoxídicas con éteres cíclicos como oxiranos, oxaciclobutano y sus derivados, tetrahidrofurano y lactonas. Sin embargo, la copolimerización - cuando se emplean ácidos de Lewis como catalizadores, o ácido fosfórico o ésteres de ácidos polifosfóricos como endurecedores - no conduce a la obtención de valiosos productos endurecidos.

Ahora bien, se ha descubierto, para el endurecimiento de compuestos epoxídicos con más de un grupo epoxídico en la molécula, eventualmente con adición de lactonas o éteres cíclicos copolimerizables, un procedimiento con el cual se obtienen sin alimentación exterior de calor, y con una completa transformación de los grupos epoxídicos, productos de mayor estabilidad a los álcalis y caracterizado por el hecho de emplearse como endurecedor ácido fluorofosfórico, eventualmente en mezclas con compuestos ácidos de fósforo.

Por resinas epoxídicas se entienden compuestos - con más de 1 y en general un máximo de 10 grupos epoxi en la molécula, por ejemplo los productos de transformación de epiclorhidrina y alcoholes polivalentes y especialmente con fenoles polivalentes mono- y plurinucleares. Además, pueden emplearse también ésteres di- y poliglicídicos. Para la obtención de productos endurecidos son adecuados también compuestos que se obtienen mediante epoxidación de di- y poliolefinas, dienos, dienos cíclicos y ésteres de ácidos carbo-



xílicos diolefínicamente sin saturar. Asimismo, pueden emplearse telómeros y cotelómeros, que contengan grupos de éteres y/o ésteres glicídicos. Es preferido el empleo de productos de transformación de 2,2-difenilolpropano con epí  
85 clorhidrina.

Prevalentemente, se emplean para el endurecimiento a temperatura ambiente resinas epoxídicas líquidas con equivalentes epoxídicos de 100 - 300. Sin embargo, pueden emplearse también resinas epoxídicas sólidas o con equivalentes epoxídicos más elevados, siempre que puedan ser fluidificados mediante la adición de disolventes o de comonomeros.  
90 ros.

El ácido fluorofosfórico es un ácido fácilmente obtenible. En la literatura, se describen obtenciones como las que se consiguen partiendo de pentóxido de fósforo y ácido fluorhídrico acuoso al 69 %, oxitri fluoruro de fósforo y ácido ortofosfórico, o partiendo de ácido metafosfórico y ácido fluorhídrico, ácido ortofosfórico y ácido difluorofosfórico. Resultó ventajosa la obtención del ácido fluorofosfórico por transformación de ácido hexafluorofosfórico acuoso al 65 - 75 % con ácido pirofosfórico, y de ácido polifosfórico con ácido fluorhídrico, para lo cual, sin embargo, no se reivindica aquí protección alguna.  
100

El ácido llamado ácido monofluorofosfórico del comercio y que, según el análisis elemental, corresponde a la  
105



fórmula  $\text{FPQ(OH)}_2$ , contiene según mediciones de resonancia nuclear también cantidades mínimas de ácido ortofósforico y de ácido difluorofosfórico.

110 El ácido fluorofosfórico puede ser añadido directamente a la resina epoxídica que contiene eventualmente - una lactona o un éter cíclico copolimerizable. Ventajosamente sin embargo, se añade el ácido fluorofosfórico juntamente con un agente de solución y de complejación.

115 Como tales agentes de solución y respectivamente de complejación, son adecuados éteres como el éter dietílico, éter diisopropílico, dioxano, éter dimetílico de glicol etilénico, éter dimetílico de glicol dietilénico, éter dietílico de glicol dietilénico, cetonas como la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, ésteres como el 120 formiato metílico y etílico, el acetato metílico, etílico, butílico y fenílico, el monoacetato de glicol, el éster dietílico de ácido oxálico, el éster dietílico de ácido succínico o el éster dietílico de ácido adipínico.

125 Sin embargo, es particularmente ventajoso el empleo del ácido fluorofosfórico como solución en monómeros - que copolimerizan con la resina epoxídica, como éteres cíclicos y lactonas, o como solución en compuestos que reaccionan con poliadición con la resina epoxídica, como por ejemplo 130 ácidos alquifosfónicos, monoésteres de ácido fosfórico o bisfenoles.



135 Como lactonas, pueden emplearse compuestos como la  $\beta$ -propiolactona, 3-metil- $\beta$ -propiolactona, 4-metil- $\beta$ -propiolactona, 3,3-dimetil- $\beta$ -propiolactona, 4-triclorometil- $\beta$ -propiolactona, 4,4-bis-(triclorometil)- $\beta$ -propiolactona,  $\gamma$ -butirolactona,  $\delta$ -valerolactona, 2-metil- $\delta$ -valerolactona, monometil-, monoetil-, monopropil-, monoisopropil- etc. hasta monodedecil- $\epsilon$ -caprolactona, dialquil- $\epsilon$ -caprolactona, en las que los que dos grupos alquilo se encuentran sobre el mismo átomo de carbono o átomos de carbono distintos, pero no ambos sobre el átomo de  $\epsilon$ -carbono, 140 trialquil- $\epsilon$ -caprolactonas, en las que dos o tres átomos de carbono se encuentran sustituidos en el anillo de la lactona, alcoxi- $\epsilon$ -caprolactonas, como las metoxi- y etoxi- $\epsilon$ -caprolactonas, las cicloalquil, aril y aralquil- $\epsilon$ -caprolactonas, como la ciclohexil-, fenil- y bencil- $\epsilon$ -caprolactona. 145 Asimismo pueden emplearse lactonas con más de 6 átomos de carbono en el anillo, como la  $\zeta$ -enatolactona y  $\eta$ -caprilactona.

150 Como monómero en el cual el ácido fluorofosfórico puede ser disuelto y mezclado con la resina epoxídica, resultó particularmente favorable la  $\epsilon$ -caprolactona.

155 Como disolventes copolimerizables con la resina epoxídica para el catalizador, son de considerar además éteres cíclicos copolimerizables con la resina epoxídica, como el óxido de propileno, la epiclorhidrina, el éter fenilgli-



cidílico, el oxaciclobutano, el 3-metil-oxaciclobutano, el 3,3-dimetil-oxaciclobutano, 3,3-bis-(clorometil)-oxaciclobutano y el tetrahidrofurano.

160 El calor liberado al añadirse al catalizador los comonomeros mencionados puede ser eliminado a temperatura ambiente o a temperaturas más bajas, como por ejemplo de -10<sup>o</sup> C. La solución puede ser empleada directamente para endurecer la resina epoxídica, pero también puede polimerizarse el monómero y emplearlo como prepolímero.

165 Los mismos que al ácido fluorofosfórico, los comonomeros mencionados pueden también ser añadidos a la resina epoxídica en cantidades del 1 al 30 % en peso.

170 Como otros reactivos, es decir disolventes para el catalizador adicionales con resinas epoxídicas, pueden también emplearse ácidos fosfónicos, como ácido metil-, etil-, vinil-, 2-cloroetil-, propil-, butil-, fenil-, hidroximetano,  $\alpha$ -hidroxietano,  $\alpha$ -hidroxipropano- y  $\alpha$ -hidroximetilfenilfosfónico, o ésteres monoalquílicos, cicloalquílicos y arílicos del ácido fosfónico, como el éster metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico, i-butílico, terciobutílico, metoxietílico, butoxietílico, fenílico, 2-metilfenílico, 3-metilfenílico, 2,4,6-triclorofenílico o 2,4,6-tribromofenílico. Como ésteres de ácido fosfórico pueden también emplearse los monoésteres de ácido fosfórico que contienen una proporción mayor o menor de diéster,

175

180



1969

tales como los que se obtienen en la transformación de pentóxido de fósforo con alcoholes o fenoles.

Además, pueden emplearse compuestos de fósforo como el ácido ortofósforico, ácido fosforoso, ácido pirofosfórico, ácido polifosfórico, ésteres de ácido polifosfórico como ácido tetraalquildifosfórico o ácido hexaalquiltetrafosfórico, tales como se obtienen en la transformación de trialquilfosfatos con pentóxido de fósforo cuando se eligen las correspondientes relaciones cuantitativas. Sin embargo, pueden también emplearse ésteres ácidos de ácido polifosfórico del ácido di-, tri-, tetra- y penta-fosfórico, tales como se obtienen en la transformación de mono- y diésteres de ácido fosfórico con  $P_2O_5$ , o de mono-, di- y trialquil-ésteres de ácido fosfórico con el ácido polifosfórico, más sencillo de elaborar que el  $P_2O_5$ . Además de los ésteres alquílicos de los derivados mencionados del ácido polifosfórico, cuyos grupos alquílicos poseen de 1 a 10 átomos de C y que pueden ser lineales, o ramificados y sustituidos por halógeno, pueden también emplearse ésteres arílicos, como el éster fenílico, metilfenílico, clorofenílico, y 1,3,5-tribromofenílico. Además, pueden también emplearse productos de transformación de los ésteres neutros y ácidos de ácido polifosfórico con dioles alifáticos y cicloalifáticos, trioles, dioles poliéstericos y fenoles polivalentes, como resorcina y fenoles plurivalentes y plurinucleares, -



como 4,4'-dioxidifenilmetano o 4,4'-dioxidifenil-2,2-propa  
no.

210 La concentración del ácido fluorofosfórico en la  
lactona con el éter cíclico copolimerizable con la resina  
epoxídica, de los disolventes o de los compuestos de fósfo  
ros reactivos mencionados es del 2 al 80 % en peso, y pre-  
feriblemente del 5 al 50 % en peso, y la cantidad de cata-  
lizador es de 0,01 a 0,6 equivalentes de OH de ácido fluo-  
rofosfórico, y preferiblemente de 0,02 a 0,3 equivalentes -  
215 de OH, referido al equivalente epoxi medio de la resina em-  
pleada.

Los compuestos de fósforo mencionados que se em-  
plean juntamente con el ácido fluorofosfórico pueden ser em-  
pleados hasta cantidades equivalentes, referidas a la resi-  
220 na epoxídica, y por tanto un equivalente hidroxí del com-  
puesto fosfórico cada epóxido equivalente. Sin embargo, des-  
de el punto de vista de las propiedades de los productos en-  
durecidos, ha resultado ventajoso emplear cantidades más ba-  
jas que las cantidades equivalentes de los compuestos de fós-  
225 foro anteriormente mencionados, y preferiblemente de 0,1 -  
0,6 equivalentes hidroxílico cada equivalente epoxídico.

Naturalmente, también las lactonas y los éteres -  
cíclicos copolimerizables con la resina epoxídica pueden ser  
empleados juntamente con los compuestos de fósforo como di-  
230 solventes del ácido fluorofosfórico.



Por fin, pueden también añadirseles a los componentes de endurecimiento los productos de transformación, - conocidos con el nombre de novolacas, de fenoles mono o polivalentes, mono- o polinucleares, con formaldehído.

235 La resina puede ser mezclada con la mezcla de endurecimiento mediante un agitador adecuado, preferiblemente un agitador rápido, pudiéndose sin embargo emplear también aparatos adecuados para la mezcla, como por ejemplo una pistola pulverizadora provista de alimentaciones separadas de resina y de endurecedor, en la cual los componentes son mezclados y aplicados a continuación sobre la superficie para revestir.

240 Normalmente, la mezcla puede ser agitada durante 10 segundos a 3 minutos, hasta que empieza el endurecimiento con aumento de temperatura, lo cual es suficiente para una radical homogeneización. La reacción exotérmica de endurecimiento empieza a temperatura ambiente. Los componentes para mezclar pueden tener la misma temperatura o temperaturas distintas, como por ejemplo de 5 - 45° y preferiblemente de 10 - 35° C. La mezcla de endurecimiento es conducida a un molde, vertida en película o rociada sobre los más distintos materiales, como por ejemplo metales, cerámica, textiles, papel, lana de vidrio o vellones de fibras.

250 El período de aplicación de la mezcla endurecedora, sin embargo, depende en cada caso de la resina epoxídica

255



769

empleada de la concentración de la mezcla endurecedora así como de la concentración del comonomero y de la temperatura inicial elegida de los distintos componentes. El máximo de temperatura, normalmente, es alcanzado en el producto -  
260 endurecido a los 20 segundos hasta 3 minutos y la reacción de reticulación que conduce a la obtención del producto sólido de endurecimiento ha concluído después de 1 - 10 minutos, incluso a temperatura ambiente.

El procedimiento según la invención se distingue  
265 de los procedimientos ya conocidos - según los cuales se endurecen resinas epoxídicas preferiblemente líquidas con ácidos de Lewis a temperatura ambiente y sin alimentación - de calor exterior - en que el ácido de Lewis es añadido a la resina epoxídica disuelto en disolventes o plastificantes especiales como acetato de vinilo, acetato de butilo,  
270 metiletilcetona, butanol, polifenoles clorados y ftalato de dibutilo, además de por el desarrollo exotérmico, de la elevada velocidad de polimerización y de la reacción total que concluye en corto tiempo, por ejemplo en algunos minutos, por el hecho de que los compuestos de fósforo empleados según la invención son incorporados a la resina con  
275 la adición con los grupos epoxídicos, es decir que los productos de endurecimiento no contienen ningún disolvente ni plastificante que exude, por lo cual no requieren endurecimiento ulterior ni secado alguno.  
280



285 Además, las mezclas para emplear según la invención se distinguen por su facilidad de elaboración y los productos de endurecimiento obtenidos se distinguen por sus buenas propiedades mecánicas, así como por la tendencia mínima a la formación de grietas del artículo colado. Además, el ácido fluorofosfórico le comunica al producto endurecido propiedades de autoextinción.

290 Los productos endurecidos obtenidos según la invención se adhieren bien a materiales como el acero, el aluminio, el cartón, la piedra, la cerámica y los plásticos.

295 A la resina epoxídica o a la mezcla endurecedora pueden también añadirseles colorantes y cargas como lana de madera, talco, amianto, tierra de infusorios, aluminio en polvo, hollín, óxido de hierro o dióxido de titanio. Los productos obtenidos según la invención sirven para revestir tejidos, papel, metales, madera y plásticos, para esmaltar, consolidar, vellones, reforzar fibras de vidrio, pegar e impregnar los más distintos materiales. Los revestimientos se distinguen por su gran dureza, tenacidad y brillo, así como por su excelente resistencia a la acción de ácidos, bases y disolventes orgánicos. No se producen cambios de color, como los que a menudo se producen en las resinas endurecidas con aminas. Cuando se emplean como revestimientos antioxidantes y protectores contra la corro-

300

305



si3n, se utilizan ventajosamente compuestos de f3sforo en cantidades superiores a las equivalentes, para que se encuentren a disposici3n de la reacci3n y para la adherencia al metal grupos 3cidos aun libres.

310 Ejemplo 1

Se mezclan durante 30 segundos a 252 C. con una soluci3n de 5 partes de 3cido monofluorofosf3rico en 30 - partes de  $\xi$ -caprolactona, mediante un agitador r3pido, - 100 partes en peso de resina epox3dica con un equivalente epox3dico de 192 y un peso molecular medio de 380, consti-  
315 tu3do esencialmente por 3ter diglic3dico del 4,4'-dioxidi- fenil-2,2-propano, y se vierten en un molde. La combinaci3n de resina y endurecedor empieza a ponerse inmediatamente - m3s viscosa con aumento de temperatura y a los 60 segundos  
320 el cuerpo moldeado se ha solidificado y muestra, caliente todav3a, una buena elasticidad. Una vez enfriado, el molde, de vidrio, puede ser separado f3cilmente. Se obtiene un - cuerpo moldeado claro, no encogido y libre de grietas, pro- visto de gran brillo, gran dureza y gran elasticidad. La -  
325 temperatura de ablandamiento de Vicat se encuentra a 922 C.

Ejemplo 2

Se mezclan 1000 partes de la resina epox3dica del Ejemplo 1, a 252 C., durante 45 segundos, con una soluci3n de 28 partes de 3cido monofluorofosf3rico y 12 partes de -  
330 3cido ortofosf3rico en 50 partes de  $\xi$ -caprolactona. La -



reacción de endurecimiento, que se desarrolla exotérmicamente, empieza inmediatamente. Previo enfriamiento, se obtiene un cuerpo moldeado exento de encogimiento y de grietas, de un volumen de 1 l. aproximadamente. La temperatura de ablandamiento de Vicat se encuentra a 83° C.

335

Ejemplo 3

Se mezclan 1000 partes de la resina epoxídica del Ejemplo 1, a 25° C., durante 40 segundos, con una solución de 28 partes de ácido monofluorofosfórico y 50 partes de ácido vinilfosfórico en 100 partes de  $\xi$ -caprolactona. Vertidas en un molde, empieza el endurecimiento con calentamiento espontáneo. A los 2 minutos, el cuerpo moldeado se ha solidificado. Todavía caliente, muestra una buena elasticidad. Previo enfriamiento, se obtiene un cuerpo moldeado claro, no encogido y libre de grietas, de gran dureza.

340

345

Ejemplo 4

Se procede como en el Ejemplo 2, pero, en lugar de 50 partes de  $\xi$ -caprolactona, se emplean 300 partes. El tiempo de mezcla es de 115 segundos. La temperatura de ablandamiento de Vicat del cuerpo moldeado se encuentra a 96° C.

350

Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 28 de Mayo de 1968, con el número P 17 70 506.5, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º -

355



del Convenio de la Unión.

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

360 1). Procedimiento para el endurecimiento de resinas epoxídicas con más de un grupo epoxídico en la molécula, eventualmente con adición de lactonas o de ésteres cíclicos copolimerizables, caracterizado por emplearse como endurecedor ácido fluorofosfórico, eventualmente mezclado con compuestos ácidos de fósforo.

365 2). "PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO DE RESINAS EPOXIDICAS".

Esta memoria consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 26 de Mayo de 1969