

373638

P.- 43.226

37 87

CO8G 30/10, 45/00, CO7F 9/08, CO8G 51/00



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.F.C.
CLASE <u>C.08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION G.m.b.H.

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Nibelungenstrasse 4, Lautern, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA ACELERAR EL ENDURECIMIENTO DE
RESINAS EPOXIDICAS"

(Clase Internacional CO8g)

24-11-69

- 1 -

**POOR
QUALITY**



El invento se refiere a sistemas de resinas epoxídicas de composición usual, tal como se utilizan para la producción de piezas moldeadas, para la formación de revestimientos, en calidad de pegamentos, y en calidad de aglutinantes. Tales sistemas de resinas epoxídicas contienen usualmente, junto con resina epoxídica - eventualmente mezclas de diferentes resinas epoxídicas - como resina epoxídica se entienden según es conocido compuestos con más de un grupo epóxido - vease H. Lee y Kr. Neville "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill Book Co. 1967, páginas 1 - 2), endurecedores - eventualmente mezclas de varios endurecedores - y eventualmente otros aditivos, por ejemplo materiales de carga y agentes extendedores. En calidad de endurecedores se utilizan, para el endurecimiento en frío a temperatura normal, usualmente aminas de diferentes estructuras, poliaminoamidas, resinas de melamina, o para el endurecimiento en caliente, anhídridos de ácidos orgánicos o inorgánicos así como también resinas fenólicas e isocianatos. El endurecimiento total se basa en la reacción entre el endurecedor y los grupos epóxidos de la resina. El tiempo necesario para el endurecimiento total depende especialmente del tipo del endurecedor empleado y de las condiciones de endurecimiento utilizadas, y tiene grandes diferencias.

Si la mezcla de resina epoxídica y endurecedor contiene además, como componentes, adicionales, otros aditivos tales como por ejemplo determinados tipos de alquitrán, sustancias minerales, colorantes de pigmento, agentes extendedores, por ejemplo a base de aceite mineral, o si se utiliza para la producción de materiales estrati-



ficados con utilización de vidrio, mica, amianto o para el recubrimiento de papel, metales, etc., aparece un retraso del endurecimiento total con relación al sistema de resina y endurecedor no cargado.

5 Ya se ha propuesto un gran número de aditivos, con el fin de acelerar el endurecimiento total tanto de tales sistemas de resina y endurecedor cargados como de los no cargados, o de disminuir la temperatura de endurecimiento total. Estos aceleradores de endurecimiento total anteriormente conocidos pueden ser divididos en dos grupos: 10 las bases y los ácidos orgánicos o inorgánicos, estos eventualmente en forma de sus sales.

Algunos ejemplos de las bases utilizadas como aceleradores del endurecimiento total son trialcoholaminas, fosfito de trifenilo, triciclohexilfosfina (patente 15 USA número 2.768.153). Las trialcoholaminas y la triciclohexilfosfina consisten en productos accesibles de modo relativamente difícil y por lo tanto costosos, y el fosfito de trifenilo tiene una actividad solo relativamente pequeña. 20

Ejemplos de ácidos empleados para este fin son: todos los compuestos de fósforo ácidos con el grupo = P(O)OH, tales como ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, monoésteres de ácido fosfórico, diésteres de ácido fosfórico y monoésteres y diésteres de ácido fosfórico mezclados. 25

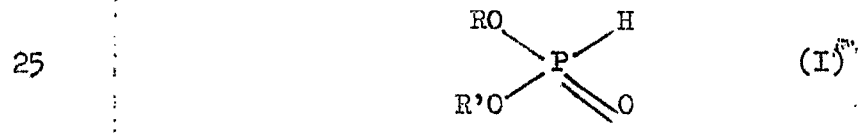
Las desventajas de estos aceleradores ácidos del endurecimiento total son que no pueden ser almacenados juntamente con el componente de resina epoxídica, ya que aquellos incluso en ausencia del endurecedor propiamente dicho reaccionan durante el almacenamiento con los 30



grupos epóxido de la resina, lo cual tiene como consecuencia una indeseable elevación de la viscosidad de la mezcla de resina.

5 Se ha encontrado que se pueden orillar las desventajas ligadas con los aceleradores del endurecimiento total de resinas epoxídicas antes conocidos, y al mismo tiempo se pueden mejorar esencialmente los resultados logrados en el endurecimiento total, si a las resinas epoxídicas se añaden en calidad de acelerador del endurecimiento total diésteres de ácido fosforoso. El hecho de que los diésteres de ácido fosforoso, que reaccionan de modo neutro, constituyesen aceleradores del endurecimiento total extraordinariamente eficaces, era enteramente sorprendente teniendo en cuenta el hecho de que los aceleradores del endurecimiento total antes conocidos son compuestos que reaccionan de modo pronunciadamente básico o ácido.

15 El invento concierne por lo tanto a sistemas de resina epoxídica de composición usual con endurecedores y eventualmente con otros aditivos usuales, caracterizado por contener 0,1 hasta 150, preferiblemente 5 hasta 20, partes en peso de diésteres de ácido fosforoso de la fórmula general



en la que R y R' pueden ser iguales o distintos y tienen el significado de grupos alcohilo con 1 hasta 14 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, eventualmente sustituidos por grupos éter, de grupos alquelino o de grupos arilo eventualmente sustituidos por radicales alcohil



lo con 1 hasta 9 átomos de carbono, y al menos uno de los sustituyentes R y R' contiene al menos un átomo de cloro y/o de bromo, por cada 100 partes en peso de resina epoxídica, en calidad de acelerador del endurecimiento total.

5

La aceleración del endurecimiento total no aparece en ausencia de halógeno en los sustituyentes R y R' - tal como por ejemplo con el fosfito de dietilo.

10

Los aceleradores del endurecimiento total del invento pueden ser añadidos a la resina epoxídica antes o después de la adición del endurecedor.

15

Los diésteres de ácido fosforoso se caracterizan no solamente por un efecto acelerador mejorado en comparación con los aceleradores del endurecimiento total antes conocidos, sino que además conducen a una reducción de la viscosidad de la resina epoxídica y por lo tanto del sistema global. Con ello se mejora la aptitud de la resina para ser tratada en sistemas no cargados. En sistemas cargados, esta disminución de la viscosidad hace posible la incorporación de grandes cantidades de material de carga. Los productos finales obtenidos no tienen ninguna pegajosidad superficial - tal como ocurre frecuentemente cuando se emplean, por ejemplo, poliaminoamidas - y por lo tanto están bien endurecidos y muestran parcialmente un aclarado del color. Esto da lugar a que sistemas no cargados, que usualmente conducen a productos finales translúcidos de color pardo hasta amarillo de miel, se hagan de color desde amarillo claro hasta transparente, y en sistemas cargados no aparezca una variación de color frecuentemente observada en el caso de acción de los agentes atmosféricos.

25

30

24-11-69

- 5 -

373638

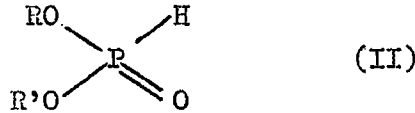


Los diésteres de ácido fosforoso de la fórmula I empleados de acuerdo con el invento en calidad de aceleradores del endurecimiento total, consisten parcialmente en compuestos conocidos y parcialmente en compuestos nuevos.

5 Son conocidos los compuestos en los que R y R' son iguales. Son nuevos los compuestos en los que R y R' representan radicales diferentes.

El invento se refiere también a los nuevos diésteres de ácido fosforoso de la fórmula general

10



en la que R y R' son diferentes y tienen el significado de grupos alcohilo con 1 hasta 14 átomos de carbono de cadena recta o ramificada eventualmente sustituidos por grupos éter, de grupos alquénilo o de grupos arilo eventualmente sustituidos por radicales alcohilo con 1 hasta 9 átomos de carbono, y al menos uno de los sustituyentes R y R' contiene al menos un átomo de cloro y/o de bromo.

15

20

Los diésteres de ácido fosforoso anteriormente conocidos, en los que R y R' son iguales, pueden ser preparados de acuerdo con uno de los procedimientos citados, por ejemplo, en Houben Wely "Methoden der organischen Chemie", volumen 12, parte 2, páginas 20 y siguientes, para este grupo de compuestos.

25

Un modo de preparación especialmente conveniente para los nuevos diésteres de ácido fosforoso de la fórmula II consite en hacer reaccionar un monoéster de ácido fosforoso (RO)P(O)(H)OH con un triéster de ácido fosforoso (R'O)₃P en la proporción molar 1:1. En este caso, el

30



triéster $(R'O)_3P$ introduce un radical éster en el monoéster con formación del producto deseado $(RO)(R'O)(P(O)H)$, y es convertido a su vez en el diéster $(R'O)_2P(O)H$, el cual puede ser separado por destilación. Convenientemente, se utiliza en calidad de triéster aquel entre los dos diésteres imaginables $(RO)_2P(O)H$ y $(R'O)_2P(O)H$, que tiene el punto de ebullición más bajo.

El invento debe ser explicado con más detalle por los siguientes ejemplos, pero sin estar limitado por ellos.

Ejemplo 1.- La duración del endurecimiento total de un sistema que se endurece a la temperatura ambiente, a base de 50 g de resina epoxídica (resina normal líquida no modificada a base de Bisfenol A con un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 190) y 16 g de una poliamina cicloalifática, con un peso equivalente de hidrógenos activos de 52, en calidad de endurecedor, cuando no se añade acelerador del endurecimiento (ensayo testigo) es de 110 minutos, y cuando se añaden porciones de 5 g de los diésteres de ácido fosforoso del invento citados a continuación, es:

	Fosfito de beta-cloroetiletilo	45 minutos
	Fosfito de bis-beta-cloroetilo	52 "
	Fosfito de bis-beta-cloroisopropilo	54 "
25	Fosfito de bis-beta,beta'-dicloroisopropilo	42 "
	Fosfito de bis-beta-bromo-beta'-cloroisopropilo	11 "
	Fosfito de alil-beta-cloroetilo	50 "
	Fosfito de fenil-beta-cloroetilo	35 "
30	Fosfito de para-nonilfenil-beta-bromoetilo	32 "

125 NOV.



	Fosfito de orto-tolil-beta-bromoetilo	43 minutos
	Fosfito de metil-beta-cloroetilo	20 "
	Fosfito de bis-beta-cloroetil-alfa-dodecilo	86 "
	Fosfito de bis-beta-cloroetil-alfa-butilo	63 "
5	Fosfito de bis-gamma-cloropropilo	43 "
	Fosfito de bis-beta-cloro-beta'-dodeciloxo isopropilo	78 "

Ejemplo 2.-

Una mezcla de:

10	Resina epoxídica del Ejem plo 1 (g)	:	50	50	50	50	50
	Endurecedor de poliamina del Ejemplo 1 (g)	:	16	16	16	16	16
15	Fosfito de bis-beta-bromo- beta'-cloroisopropilo (g)	:	0	0,25	0,5	5	10
20	Proporciona los siguien- tes tiempos de endure- cimiento total (en mi- nutos)	:	110	80	60	11	4

Ejemplo 3.-

Una mezcla de:

	Resina epoxídica del Ejemplo 1 (g)	:	50	50	50	50	50	50
25	Endurecedor de polia- mina del Ejemplo 1 (g)	:	16	16	16	16	16	16
30	Fosfito de bis-beta, be- ta'-dicloroisopropilo (g)	:	0	5	10	25	50	75



Proporciona los siguientes tiempos de endure-

cimiento total (minutos): 110 42 20 14 21 35

5 La viscosidad de la mezcla de resina epoxídica y de fosfito de bis-beta,beta'-dicloroisopropilo es de (cp) (20')

:34800 20700 18600 7400 3930 3410

Ejemplo 4.-

10 La duración del endurecimiento total de un sistema que se endurece a la temperatura ambiente, a base de 50 g de resina epoxídica del Ejemplo 1 y 22,5 g de una poli-aminoamida, con un peso equivalente de hidrógeno activo de aproximadamente 95, en calidad de endurecedor, es de:

15	Sin aditivo	125 minutos
	Con 5 g de fosfito de beta-cloroetil-etilo	75 "
	Con 5 g de fosfito de bis-beta-cloroetilo	70 "
	Con 5 g de fosfito de bis-beta-bromo-beta-cloroisopropilo	15 "

20 Ejemplo 5.-

La duración del endurecimiento total de un sistema a base de 50 g de resina epoxídica del Ejemplo 1 y anhídrido de ácido ftálico en calidad de endurecedor, es de:

25	A una temperatura de endurecimiento de 150°C:	
	Sin aditivo	8,5 horas
	Con 5 g de fosfito de beta-cloroetil-etilo	3,0 "
	A una temperatura de endurecimiento de 120°C:	
	Sin aditivo	18,5 horas
30	Con 5 g de fosfito de cloroetil-etilo	8,5 "



Ejemplo 6.-

El tiempo de endurecimiento total de un sistema a base de 50 g de resina epoxídica del Ejemplo 1 y de 40 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico con una temperatura de endurecimiento de 150°C, es de:

5

Sin aditivo	12 horas
Con 5 g de fosfito de beta-cloroetil-etilo	5,5 "

Ejemplo 7.- La duración del endurecimiento total

de un sistema de resina epoxídica cargado a base de 100 g de resina diepoxídica ciclo-alifática, peso equivalente de epóxido aproximadamente 175 (Lekutherm X 100, fabricante Farbenfabriken Bayer AG).

10

42 g de diamina cicloalifática, peso equivalente de hidrógeno activo aproximadamente 60.

15

250 g de polvo de cuarzo, con una temperatura de endurecimiento total de 60°C es de:

Sin aditivo	92 minutos
Con 20 g de fosfito de beta-cloroetil-etilo	54 "

20

Con una temperatura de endurecimiento total de 40°C, es de:

Sin aditivo	aproximadamente 180 minutos
Con 20 g de fosfito de beta-cloroetil-etilo	55 "

25

Con 30 g de fosfito de beta-cloroetil-etilo	49,5 "
---	--------

Con 20 g de fosfito de bis-beta,beta'-dicloroisopropilo	35 "
---	------

30

Con 30 g de fosfito de bis-beta,beta'-dicloroisopropilo	41 "
---	------



Ejemplo 8.-

Una mezcla de 100 g de resina diepoxídica cicloalifática, peso equivalente de epóxido 157 (Araldit CY 175 de la firma CIBA) y 51,1 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico, con una temperatura de endurecimiento total de 120°C está gelificada después de 3 horas y es sólida después de 5 horas.

Cuando se añaden 10 g de fosfito de bis-beta-cloroetilo: gelificada después de 2,25 horas; y solida después de 3,5 horas.

Cuando se añaden 10 g de fosfito de bis-beta, beta'-dicloroisopropilo: gelificada después de 2,25 horas y solida después de 3,5 horas.

Ejemplo 9.-

La duración del endurecimiento total de una bar-
niz transparente que se endurece en caliente a base de:
15 g de metil etil cetona; 10 g de aceite de pino; 25 g
de etanol; 40 g de tolueno; 60 g de Epikote 1007 (resina
normal sólida no modificada a base de bisfenol A con un
peso equivalente de epóxido 2000-2500; fabricante Shell);
7 g de Epikote 1009 (resina normal líquida no modificada
a base de bisfenol A con un peso equivalente de epóxido
de 2500-4000; fabricante Shell); y 33 g de Resamin 155
F (resina de urea no plastificada; fabricante Chemische
Werke Albert), con una temperatura de endurecimiento to-
tal de 180°C, es de:

Sin aditivo	30 minutos
Cuando se añaden 5 g de fosfito de bis-beta-cloroetilo	5 "
Cuando se añaden 15 g de fosfito de bis-beta-cloroetilo	1,5 "

373638



Con una temperatura de endurecimiento total de 120°C es de:

Sin adición

Aproximadamente 4,5 horas

Cuando se añaden 5 g de fosfito

de bis-beta-cloroetilo

"

2,5 "

5

Ejemplo 10.-

72 g de fosfito de mono-beta-cloroetilo se calientan en un matraz de tres bocas de 250 cm³ a 50 hasta 70°C, a esta temperatura, se añaden gota a gota, en el espacio de 60 minutos, 62 g de fosfito de trimetilo, se calienta entonces la mezcla bajo agitación a 100°C, y se la mantiene durante 4 horas a esta temperatura. A continuación se separa por destilación a 2 torr el fosfito de dimetilo resultante a través de una columna de Vigreux de 30 cm³.

10

La destilación está terminada con una temperatura de la parte inferior de la columna de 124°C y una temperatura de la parte superior de la columna de 85°C. El residuo (61,1 g) es fosfito de metil-beta-cloroetilo con un contenido de fósforo de 19,55% (teórico 19,58%) y un contenido de cloro de 22,39% (teórico 22,55%). Índice de difracción $n_D^{20} = 1,4574$.

15

20

De manera análoga, se prepararon los siguientes nuevos diésteres de ácido fosforoso.

Fosfito de etil-beta-cloroetilo; fosfito de alil-beta-cloroetilo; fosfito de fenil-beta-cloroetilo; fosfito de para-nonil-fenil-beta-bromoetilo; fosfito de orto-tolil-beta-bromoetilo; fosfito de metil-beta-cloroetilo.

25

Los cuatro últimos compuestos nuevos fueron preparados de acuerdo con Houben-Wely, locus citatus:

30

Fosfito de bis-beta-cloroetil-alfa-dodecilo;



10

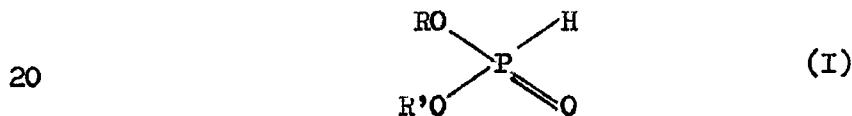
fosfito de bis-beta-cloroetil-alfa-butilo; fosfito de bis-gamma-cloropropilo; fosfito de bis-beta-cloro-beta'-dodeciloxiisopropilo.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 27 de diciembre de 1968, bajo el nº P 18 17 110.3, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

10 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Procedimiento para acelerar el endurecimiento de resinas epoxídicas, caracterizado porque se ponen en contacto resinas epoxídicas de composición usual con desde 0,1 hasta 150, preferiblemente 5 hasta 20, partes en peso de diésteres de ácido fosforoso de la fórmula general:



25 en la que R y R' pueden ser iguales o distintos y tienen el significado de grupos de alcohol con 1 hasta 14 átomos de carbono de cadena recta o ramificada eventualmente sustituidos por grupos éter, de grupos alquelinos o de gru



5 pos arilo eventualmente sustituidos por radicales alcohilo
con 1 hasta 9 átomos de carbono, y al menos uno de los sus
tituyentes R y R' contiene al menos un átomo de cloro y/o
de bromo, por cada 100 partes en peso de resina epoxídica,
en calidad de acelerador del endurecimiento total.

2.- Procedimiento para acelerar el endurecimien-
to de resinas epoxídicas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante
cede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 10 ENE. 1970
P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Fodes 

373638