

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129405



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. cl. C 08 g 45/00

(52) Kl. 39b⁵-45/00

(21) Patentsøknad nr. 5075/69

(22) Inngitt 22.12.1969

(23) Løpedag 22.12.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 29.6.1970

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 8.4.1974

(30) Prioritet begjært fra: 27.12.1968 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 18 17 110

(71)(73) Deutsche Advance Produktion G.m.b.H.,
Nibelungenstrasse 4,
6141 Lautern, Forbundsrepublikken Tyskland.

72) Hans Joachim Lorenz, Im Tiefen Weg 17,
Hans-Jürgen Sander, Darmstädter Strasse 114,
begge: 6142 Bensheim-Auerbach, Forbundsrepublikken Tyskland.

! Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.

Epoksyharpikssystemer som inneholder nye diestere av fosforsyr-
ling.

Oppfinnelsen vedrører epoksyharpikssystemer av vanlig sammensetning, slik de anvendes for fremstilling av formdeler, til fremstilling av overtrekk, som klebemidler og som bindemidler. Den slags epoksyharpikssystemer inneholder vanligvis ved siden av epoksyharpiks - eventuelt blandinger av forskjellige epoksyharpikser - (med epoksyharpiks forstår man som bekjent forbindelser med mer enn én epoksygruppe, kfr. H.Lee og Kr. Neville "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill Book Co. 1967, S. 1 - 2) herdere - eventuelt blandinger av forskjellige herdere - og eventuelt ytterligere tilsetningsstoffer, f.eks. fyllstoffer eller ekstendere. Som herdere anvendes for kaldherding ved normal temperatur vanligvis aminer av forskjellig struktur, polyaminoamider, melaminharpikser, eller for varmherding anhydrider av organiske eller uorganiske syrer, så vel som fenolharpikser og isocyanater.



Patent nr. 129 405

Int. Cl. C 08 g 45/00

Kl. 39b⁵-45/00

Endring

Ifølge innkommet melding datert 10.7.-74 er Deutsche Advance Produktion G.m.b.H. slått sammen med Ciba-Geigy Marienberg Gesellschaft mit beschränkter Haftung som har overdratt patentet til Ciba-Geigy AG, Klybeckstrasse 141, CH-4000 Basel 7, Sveits.

5075/69

Utherdingen baserer seg på reaksjonen mellom herderen og harpiksens epoksygrupper. Den for utherdningen nødvendige tid avhenger spesielt av typen av den anvendte herder og de anvendte herdebetingelser og oppviser store forskjeller.

Inneholder epoksyharpiks/herderblandingen som videre komponenter også ytterligere tilsetningsstoffer, f.eks. bestemte tjæresorter, mineralstoffer, pigmentfarvestoffer, ekstendere, f.eks. på mineraloljebasis, eller anvendes den til fremstilling av laminater under anvendelse av glass, glimmer, asbest eller til bestrykning av papir, metaller osv., inntreer en forsinkelse av utherdningen overfor det ufylte harpiks/herdesystem.

Det er allerede foreslått en rekke tilsetningsstoffer for å påskynde utherdningen så vel av den slags fylte som også av ufylte harpiks/herdesystemer, respektive for å nedsette utherdningstemperaturen. Disse tidligere kjente utherdingskatalysatorer lar seg inndeile i to grupper: basene og de organiske, respektive uorganiske syrer, som eventuelt kan anvendes i form av sine salter.

Noen eksempler på utherdingskatalysatorer i form av baser er trialkylaminer, trifenylylfosfitt, tricykloheksylfosfin (US-patent 2.768.153). Ved trialkylaminene og tricykloheksylfosfinet dreier det seg om forholdsvis vanskelig tilgjengelige og i sammenheng med dette kostbare forbindelser, og trifenylylfosfittet oppviser bare forholdsvis liten effekt.

Eksempler på syrer som kan anvendes for dette formål, er: alle sure fosforforbindelser med $=P(O)OH$ -gruppe, såsom fosforsyring, fosforsyre, fosfonsyre, fosfinsyre, fosforsyremonoester, fosforsyrediester og blandede fosforsyremono- og -diester.

Ufordelaktig ved disse sure utherdingskatalysatorer er at de ikke kan lagres sammen med epoksyharpikskomponenten, da de også ved fravær av de egentlige herdere reagerer med epoksygruppene i harpiksen under lagringen, noe som har en uønsket viskositetsforhøyelse av harpiksblandingen til følge.

Det ble funnet at man kan omgå de ulemper som er forbundet med de tidligere kjente utherdingskatalysatorer hos epoksyharpikser og samtidig kan oppnå vesentlig bedre resultater ved utherdningen hvis man som utherdingskatalysator tilsetter fosforsyring-diester som utherdingskatalysator. At de nøytralt reagerende fosforsyring-diester utgjør ytterst virksomme utherdingskatalysatorer, var på bakgrunn av det faktum at det ved de tidligere kjente utherdingskatalysatorer dreier seg om for-

bindelser som reagerer utpreget basisk, respektive surt, fullstendig overraskende.

Oppfinnelsen vedrører således et herdbart epoksyharpikssystem av vanlig sammensetning, som inneholder en halogenholdig fosforsyriling-diester, karakterisert ved at 100 vektdeler epoksyharpiks er tilsatt 0,1-150, fortrinnsvis 5-20, vektdeler fosforsyriling-diester av den generelle formel:



hvor R og R' kan være like eller forskjellige og betyr rettkjedede eller forgrenede, eventuelt ved etergrupper substituerte alkylgrupper med 1 til 14 C-atomer, allylgrupper eller arylgrupper som eventuelt er substituert med alkylrester med 1 til 9 C-atomer, og hvor minst én av substituentene R og R' inneholder minst 1 klor- og/eller bromatom, som herdekatalysator.

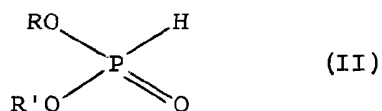
Herdekatalyseringen inntreffer ikke ved fravær av halogen i substituentene R og R' - som f.eks. i dietylfosfitt.

Herdekatalysatorene i henhold til oppfinnelsen kan tilsettes epoksyharpiksen før eller etter tilsetning av herderen.

Fosforsyrilingdiesterne utmerker seg ikke bare ved en i forhold til de tidligere kjente herdekatalysatorer forbedret katalysatorvirkning, de medfører også en viskositetssenkning av epoksyharpiksen og dermed av hele systemet. Derved forbedres forarbeidbarheten av harpiksen i ufylte systemer. I fylte systemer muliggjør denne viskositetsnedsettelse innbyggingen av større fyllstoffmengder. De oppnådde sluttprodukter oppviser ingen overflateklebrighet - slik det ofte er tilfelle ved anvendelse av f.eks. polyaminoamider - er altså godt gjennomherdet og viser tildels lysere farge. Dette virker slik at ufylte systemer som vanligvis fører til brune til honninggule, gjennomsiktige sluttprodukter, blir lysegule til vannklare og at det ved fylte systemer uteblir en ofte iaktatt fargeforandring ved påvirkning av vind og vær.

Ved de som herdekatalysatorer i henhold til oppfinnelsen anvendte fosforsyrilingdiester av formel (I) dreier det seg tildels om kjente og tildels om nye forbindelser. De forbindelser hvor R og R' er like, er kjent. De forbindelser hvor R og R' betyr forskjellige rester, er nye.

Oppfinnelsen vedrører de nye fosforsyrning-diestere av den generelle formel:



hvor R og R' er forskjellige og har betydningen rettkjedede eller forgrenede, eventuelt med etergrupper substituerte, alkylgrupper med 1 til 14 C-atomer, alkenylgrupper eller arylgrupper som eventuelt er substituert med alkylrester med 1 til 9 C-atomer og hvor minst én av substituentene R og R' inneholder minst 1 klor- og/eller bromatom.

De tidligere kjente fosforsyrning-diestere hvor R og R' er like, lar seg fremstille ved en av de fremgangsmåter som er angitt i f.eks. Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" bind 12, del 2, side 20 ff.

En særlig hensiktsmessig fremstillingsmåte for de nye fosforsyrning-diestere av formel (II) består i at man omsetter en fosforsyrning-monoester $(\text{RO})\text{P}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$ med en fosforsyrning-triester $(\text{R'O})_3\text{P}$ i molforholdet 1 : 1. Derved fører triesteren $(\text{R'O})_3\text{P}$ en esterrest inn i monoesteren under dannelsen av det ønskede produkt $(\text{RO})(\text{R'O})\text{P}(\text{O})\text{H}$ og omvandles selv til diesteren $(\text{R'O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ som kan avdestilleres. Man anvender hensiktsmessig som triester den av de to tenkbare diestere $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ og $(\text{R'O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ som har det laveste kokepunkt.

Oppfinnelsen skal belyses nærmere ved følgende eksempler, men dog ikke begrenset til disse.

Eksempel 1

Utherdingsvarigheten av et ved romtemperatur herdende system av

50 g epoksyharpiks (umodifisert, flytende standard-harpiks på basis av bisfenol A med epoksyekvivalentvekt på ca. 190) og

16 g av et cykloalifatisk polyamin, H-aktiv-ekvivalentvekt 52, som herder

utgjør under tilsetning av herdekatalysator (kontrollforsøk) 110 minutter, ved tilsetning av i hvert tilfelle 5 g av de i de følgende oppførte fosforsyrning-diestere i henhold til oppfinnelsen:

β -kloretyletylfosfitt	45 minutter
bis- β -kloretylfosfitt	52 "
bis- β -klorisopropylfosfitt	54 "
bis- β, β' -diklorisopropylfosfitt	42 "
bis- β -brom- β' -klorisopropylfosfitt	11 "
allyl- β -kloretylfosfitt	50 "
fenyl- β -kloretylfosfitt	35 "
p-nonylfenyl- β -brometylfosfitt	32 "
o-tolyl- β -brometylfosfitt	43 "
metyl- β -kloretylfosfitt	20 "
bis- β -kloretyl- α -dodecylfosfitt	86 "
bis- β -kloretyl- α -butylfosfitt	63 "
bis- δ -klorpropylfosfitt	43 "
bis- β -klor- β' -dodecyloksyisopropylfosfitt	78 "

Eksempel 2

En blanding av

epoksyharpiks i.h.h.t. eksempel 1 (g):	50	50	50	50	50
polyaminherder - " - " - (g):	16	16	16	16	16
bis- β -brom- β' -klorisopropyl-					
fosfitt (g):	0	0,25	0,5	5	10
gir følgende utherdningstid (min):	110	80	60	11	4

Eksempel 3

En blanding av

epoksyharpiks i.h.h.t.

eksempel 1 (g):	50	50	50	50	50	50
polyaminherder i.h.h.t.						
eksempel 1 (g):	16	16	16	16	16	16
bis- β, β' -dikloriso-						
propylfosfitt (g):	0	5	10	25	50	75
gir følgende						
utherdningstid (min):	110	42	28	14	21	35

Viskositeten av blandingen av epoksyharpiks og bis- β, β' -diklorisopropylfosfitt utgjør (cp) (20°):

34800	20700	18600	7400	3930	3410
-------	-------	-------	------	------	------

Eksempel 4

Utherdingstiden av et ved romtemperatur herdende system bestående av 50 g epoksyharpiks i henhold til eksempel 1 og 22,5 g av et polyaminoamid, med H-aktiv-ekvivalentvekt ca. 95, som herder utgjør

uten tilsetning	125 minutter
med 5 g B -kloretyl-etylfosfitt	75 "
" 5 g bis- B -kloretylfosfitt	70 "
" 5 g bis- B -brom- B -klorisopropylfosfitt	15 "

Eksempel 5

Utherdingstiden av et system bestående av 50 g epoksyharpiks i henhold til eksempel 1 og ftalsyreanhydrid som herder utgjør: ved en herdetemperatur på 150°C:

uten tilsetning	8,5 timer
med 5 g B -kloretyl-etylfosfitt	3,0 "

ved en herdetemperatur på 120°C:

uten tilsetning	18,5 timer
med 5 g kloretyl-etylfosfitt	8,5 "

Eksempel 6

Utherdingstiden av et system bestående av 50 g epoksyharpiks i henhold til eksempel 1 og 40 g heksahydroftalsyreanhydrid utgjør ved en herdetemperatur på 160°C:

uten tilsetning	12 timer
med 5 g B -kloretyl-etylfosfitt	5,5 "

Eksempel 7

Utherdingstiden for et fylt epoksyharpikssystem bestående av 100 g cykloalifatisk diepoksyharpiks, med epoksyekvivalentvekt ca. 175

("Lekutherm" X 100, fremstilt av Farbenfabriken Bayer AG),

42 g cykloalifatisk diamin, H-aktiv-ekvivalentvekt ca. 60,

250 g kvartsmel

utgjør ved en utherdningstemperatur på 60°C

uten tilsetning	92 minutter
med 20 g B -kloretyl-etylfosfitt	54 "

ved en utherdningstemperatur på 40°C:

uten tilsetning	ca.180 minutter
med 20 g B -kloretyl-etylfosfitt	55 "
" 30 g B -kloretyl-etylfosfitt	49,5 "
" 20 g bis- B,B' -diklorisopropylfosfitt	35 "
" 30 g bis- B,B' -diklorisopropylfosfitt	41 "

Eksempel 8

En blanding av 100 g cykloalifatisk diepoksyharpiks, med epoksyekvivalentvekt 157 (Araldit[®] CY 175 der Firma Ciba) og 51,1 g heksahydroftalsyreanhydrid geler ved en utherdningstemperatur på 120°C i løpet av 3 timer og er etter 5 timer fast.

Ved tilsetning av 10 g bis-**B**-kloretylfosfitt
geler etter 2,25 timer; fast: etter 3,5 timer,
ved tilsetning av 10 g bis-**B,B'**-diklorisopropylfosfitt
geler etter 2,25 timer; fast: etter 3,5 timer.

Eksempel 9

Utherdingstiden for en varmherdende klarlakk bestående av:

- 15 g metyletylketon,
- 10 g Pine Oil,
- 25 g etanol,
- 40 g toluen,
- 60 g "Epikote" 1007 (umodifisert, fast standardharpiks på basis av bisfenol A med epoksyekvivalentvekt 2000 - 2500; produsent Shell)
- 7 g "Epikote" 1009 (umodifisert, flytende standardharpiks på basis av bisfenol A med epoksyekvivalentvekt 2500 - 4000; produsent Shell)
- 33 g "Resamin" 155 F (ikke plastifisert ureaharpiks; produsent Chemische Werke Albert)

utgjør ved en utherdningstemperatur på 180°C:

uten tilsetning	30 minutter
ved tilsetning av 5 g bis- B -kloretylfosfitt	5 "
" tilsetning av 15 g bis- B -kloretylfosfitt	1,5 "

ved en utherdningstemperatur på 120°C:

uten tilsetning	ca.4,5 timer
ved tilsetning av 5 g bis- B -kloretylfosfitt	" 2,5 "

Eksempel 10

72 g mono- β -kloretylfosfitt oppvarmes i en 250 cm³ trehalskolbe til 50 til 70°C, det tildryppes ved denne temperatur i løpet av 60 minutter 62 g trimetylfosfitt, blandingen oppvarmes under omrøring til 100°C og holdes i 4 timer ved denne temperatur. Deretter destilleres ved 2 Torr det fremstilte dimetylfosfitt over en 30 cm³-vigreuxkolonne. Destillasjonen stoppes ved en sump-temperatur på 124°C og en hodetemperatur på 85°C. Destillasjonsresten (61,1 g) er metyl- β -kloretylfosfitt med et fosforinnhold på 19,55 % (teoretisk 19,58 %) og et klorinnhold på 22,39 % (teoretisk 22,55 %). Brytningsindeks: $n_D^{20} = 1,4574$.

På analog måte ble følgende nye fosforsyriling-diestere fremstilt:

etyl- β -kloretylfosfitt
allyl- β -kloretylfosfitt
fenyl- β -kloretylfosfitt
p-nonyl-fenyl- β -brometylfosfitt
o-tolyl- β -brometylfosfitt
metyl- β -kloretylfosfitt

De siste 4 av de nye forbindelser ble fremstilt som angitt i Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" bind 12, del 2, side 20 ff.

bis- β -kloretyl- α -dodecylfosfitt
bis- β -kloretyl- α -butylfosfitt
bis- γ -klorpropylfosfitt
bis- β -klor- β' -dodecyloksiisopropylfosfitt.

P A T E N T K R A V

Herdbart epoksyharpikssystem av vanlig sammensetning, som inneholder en halogenholdig fosforsyriling-diester, k a r a k t e - r i s e r t ved at 100 vektdeler epoksyharpiks er tilsatt 0,1-150, fortrinnsvis 5-20, vektdeler fosforsyriling-diester av den generelle formel:



hvor R og R' kan være like eller forskjellige og betyr rettkjedede eller forgrenede, eventuelt med etergrupper substituerte alkylgrupper med 1 til 14 C-atomer, allylgrupper eller arylgrupper som eventuelt er substituert med alkylrester med 1 til 9 C-atomer, og hvor minst én av substituentene R og R' inneholder minst 1 klor- og/eller bromatom, som herdekatalysator.