

Nouvelles résines époxydes ignifuges

VII. Mitteilung über Chemie der Epoxyharze *

Par D. PORRET et E. LEUMANN

Laboratoires de recherches de CIBA S. A., Bâle, Département des Matières Plastiques

Summary

The use of epoxy resins in the construction trade is constantly increasing. For this purpose it is greatly preferable to use fire-resisting or fire-proof resins. During recent years attempts have been made to produce such resins kinds, through the addition of phosphorus or halogens. Such addition may be made by adding phosphorated or halogenated derivatives which are non-active or contain only one epoxy group per molecule to conventional epoxy derivatives, but then, in general, the mechanical properties of the resins so obtained are less favourable. Interesting fireproof resins can also be made by utilising as hardeners anhydrides of halogenated acids, but here again the properties of the resins so obtained are, not as good as those obtained through the use of conventional hardeners.

We have sought to prepare new halogenated or phosphorated derivatives containing two or more epoxy groups per molecule. The products at which we have arrived can be hardened with acid anhydrides as well as with amines, and lead to incombustible resins. When mixed, in proper proportions, with conventional resins, they confer on the latter fireproof properties. In our new products the halogens and the phosphorus show good stability and the mechanical and electrical properties of the hardened resins are very interesting.

Ces dernières années, l'emploi des résines époxydes a augmenté considérablement. Dans la construction, de même que dans l'industrie électrique, un grand intérêt s'est manifesté pour des résines peu inflammables et peu combustibles. On sait qu'on arrive en général à de tels produits par l'introduction d'halogènes, de phosphore ou d'antimoine. Dans ce qui suit, nous ne nous occuperons que des halogènes et du phosphore et nous laisserons de côté le cas de l'antimoine. Cette introduction peut se faire de trois manières différentes. L'élément retardateur peut se trouver dans le dérivé époxyde, dans le durcisseur ou encore être indépendant de ceux-ci. Lorsque cette introduction se fait par adjonction aux résines conventionnelles de dérivés non actifs qui ne prennent pas part au durcissement, ou ne contenant qu'un groupe époxyde, les propriétés mécaniques ont une tendance à baisser lorsque la proportion du diluant augmente et il est alors difficile d'introduire une quantité suffisante d'halogène ou de phosphore.

Tous les essais concernant l'autoextinction de nos produits ont été faits d'après un procédé de l'Association des Ingénieurs Electriciens Allemands (VDE). On allume une éprouvette de résine mesurant 120 × 15 × 10 mm au moyen d'un brûleur à gaz ayant une flamme déterminée.

* VI. Mitteilung: H. BATZER und E. NIKLES, *Chimia* 16 (1962).

On éloigne ensuite la flamme. Une résine qui s'éteint en moins de 15 secondes est dite autoextinguible. Il est clair que ce test a une valeur relative et que nos conclusions pourraient être différentes avec d'autres méthodes d'examen. Il nous a cependant permis de faire une étude comparative des différents produits examinés.

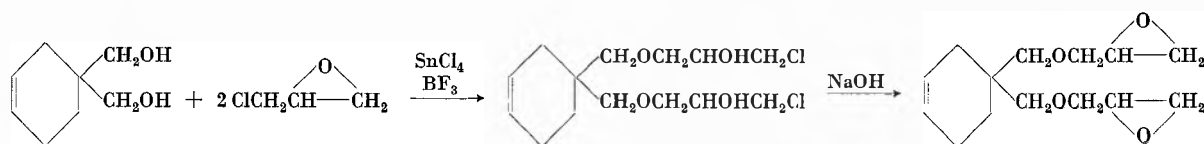
D'après nos recherches et avec les produits examinés, pour qu'une résine s'éteigne d'elle-même, il faut qu'elle contienne au moins environ 13% de chlore ou 11% de brome ou 3% de phosphore. Lorsque la résine contient à la fois un halogène et du phosphore, il semble qu'il y ait une interrétion, c'est-à-dire que l'action ignifuge est renforcée. Les mesures sont du reste difficiles et il est souvent impossible d'arriver à des chiffres exacts.

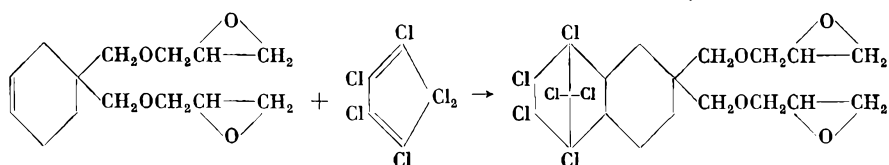
L'objet de nos recherches était donc de préparer des résines offrant une haute résistance à la combustion et présentant cependant des propriétés mécaniques et électriques suffisantes. Nous avons laissé de côté le cas des durcisseurs ignifuges. Comme on le sait, le plus connu d'entre eux est l'anhydride de l'acide hexachloro-endométhylènetétrahydrophthalique ou HET-anhydride. Il conduit à des résines intéressantes, mais qui présentent une certaine instabilité au-dessus de 150°.

Nous avons plutôt cherché à faire la synthèse de nouveaux dérivés halogénés ou phosphorés contenant deux ou plusieurs groupes époxydes par molécule. Les produits auxquels nous sommes arrivés peuvent, en général, être durcis aussi bien à chaud, avec les anhydrides d'acides, qu'à froid, avec les amines et ils conduisent à des résines incombustibles. Mélangés en proportion convenable aux résines conventionnelles, ils confèrent également à celles-ci des propriétés ignifuges. Dans la plupart de ces nouveaux produits, l'halogène et le phosphore sont solidement fixés et les propriétés mécaniques et électriques des résines durcies sont intéressantes.

Nous avons tout d'abord fait une série de produits dérivant de l'hexachlorocyclopentadiène qui est un produit bon marché, très riche en chlore et facilement accessible. Celui-ci était additionné, selon DIELS-ALDER, à une substance non saturée portant plusieurs groupes époxydes.

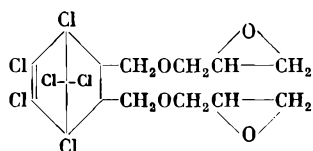
Nous avons, par exemple, préparé les diglycidyléthers du cyclohexène-3-diméthanol-1,1 et du butendiol, et additionné les produits obtenus à l'hexachlorocyclopentadiène. Avec le cyclohexènediméthanol, la préparation est représentée par les équations suivantes:





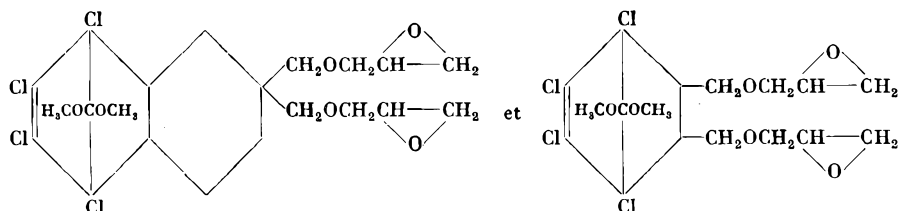
Le produit obtenu est un liquide en général assez foncé et qui contient 3,5 équivalents époxyde par kg et 33,5% de chlore environ. C'est le produit CIBA N° 8828, contenu dans le mélange X 199/2107.

D'une manière analogue, en partant cette fois du butènediol à la place du cyclohexènediméthanol, nous sommes arrivés au produit suivant :



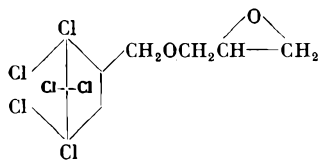
C'est également un liquide assez foncé qui contient 3,8 équivalents époxyde par kg et 40% de chlore environ. C'est le produit N° 8827 de CIBA, contenu dans le mélange X 199/2108.

Nous avons également fait la synthèse de combinaisons analogues dérivant des dialkoxytétrachlorocyclopentadiènes. Avec le diméthoxytétrachlorocyclopentadiène on arrive, par exemple, aux substances suivantes :



Mais ces substances sont moins intéressantes que les précédentes parce qu'elles sont moins riches en chlore.

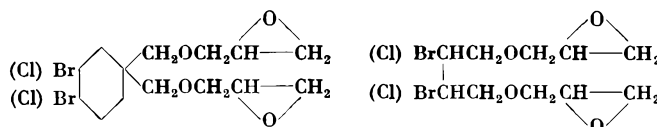
Nous avons aussi préparé un dérivé monoépoxyde avec l'allylglycidyléther et l'hexachlorocyclopentadiène :



Cette combinaison, qui ne contient qu'un groupe époxyde, ne peut naturellement pas donner lieu à la formation de résine et ne peut être utilisée que comme diluant actif ignifuge avec les désavantages que nous avons mentionnés ci-dessus. Entre-temps, il a du reste été breveté par Dow (AP 2 834 790). Dans tous les dérivés de l'hexachlorocyclopentadiène, le chlore a une bonne stabilité, ce qui doit permettre leur emploi dans l'industrie électrique.

Nous avons également préparé des dérivés ignifuges par halogénéation des dérivés non saturés mentionnés

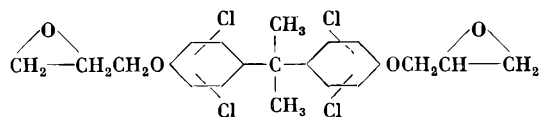
précédemment et qui ont servi à la réaction de DIELS-ALDER avec l'hexachro- ou les tétrachlorocyclopentadiènes et nous sommes arrivés aux produits suivants :



Le dérivé bromé du 3-cyclohexène-1,1-diméthanol est le produit d'essai X 339/2140 de CIBA.

Ces produits ont l'avantage d'être des liquides incolores assez fluides et qui se prêtent assez bien à la protection des surfaces. L'application peut se faire à froid au moyen d'amines. Les usages électriques sont moins indiqués à cause de la faible stabilité des halogènes.

On sait qu'on peut également préparer des résines incombustibles à partir des dérivés halogénés du dioxydiphénylpropane. On trouve, en effet, dans le commerce, les dérivés tétrachlorés et tétrabromés à partir desquels on peut préparer les dérivés diglycidiques dont la formule serait pour le dérivé chloré :



C'est le produit d'essai de CIBA N° 409.

Ces produits sont malheureusement relativement chers et sont solides. Ils ne peuvent, en conséquence, guère être durcis à froid avec les amines. Avec

les anhydrides d'acides ils permettent de préparer des résines incombustibles et ils ont été mis sur le marché, spécialement en Amérique, par CIBA et d'autres maisons.

Relation entre la stabilité de l'halogène et les propriétés électriques et la corrosion

La stabilité des halogènes joue un rôle important dans la qualité des résines. Lorsque les halogènes sont facilement saponifiables, ils peuvent avoir une mauvaise influence sur les résines époxydes, quant à la stabilité, la corrosion et surtout les propriétés électriques. Il existe des normes très sévères en Amérique, quant à la teneur en chlore. Avec certains de nos nouveaux produits, le problème se pose cependant d'une manière différente. L'halogène présente une bonne stabilité vis-à-vis des groupes époxydes et des alcalis. Nous avons chauffé nos produits à 180° et mesuré la diminution des groupes époxydes, de même que l'augmentation du chlore saponifiable, c'est-à-dire des halogènehydrides qui se forment par action des acides halogènehydriques sur les groupes époxydes. Nous avons reporté, dans la fig. 1, les varia-

tions de la teneur en groupes époxydes et en halogène saponifiable, en fonction du temps, pour les produits 8827, 8828, X 339/2140 et 409 chauffés à 180°. Une comparaison des différentes courbes est fort instructive. Les premiers trois produits présentent une bonne stabilité.

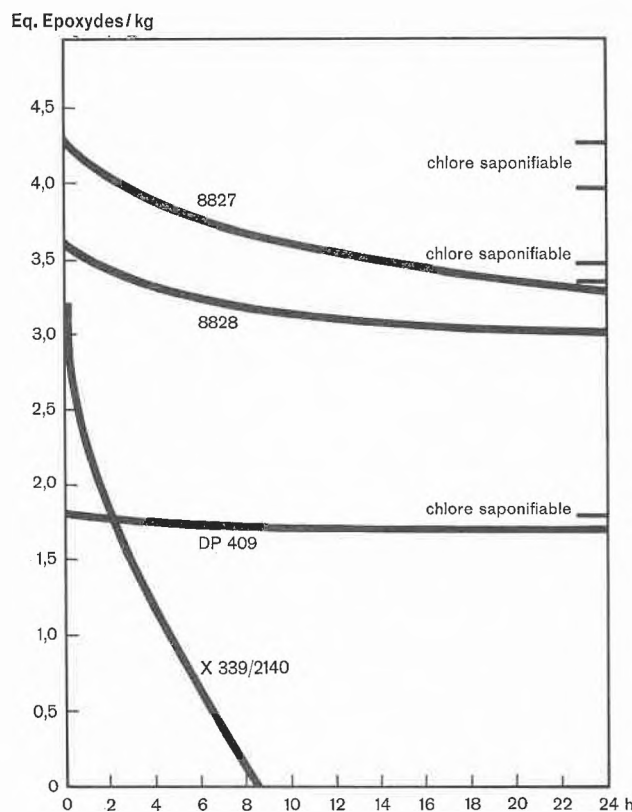


Fig. 1. Stabilité des résines non durcies à la chaleur (24 heures à 180°)

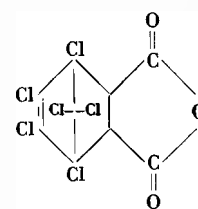
Avec le produit 409 la diminution des groupes époxydes correspond sensiblement à l'augmentation du brome saponifiable. Avec les produits 8827 et 8828, le quart seulement des groupes époxydes disparus a été transformé en chlorhydrine et les trois quarts correspondent à un autodurcissement de la résine, ce qui se remarque du reste par une augmentation de la viscosité. Ce cas est favorable, puisque seul le chlore saponifiable est nuisible. Le produit X 339/2140 est peu stable à 180°, en 9 heures tous les groupes époxydes ont disparu, dont 60% en formant des bromhydrines qui correspondent donc au brome saponifiable.

Les résultats obtenus s'expliquent par la constitution des résines examinées. Dans les produits 409, 8827 et 8828, les atomes d'halogène sont fixés sur des noyaux pauvres en atomes d'hydrogène et ils ne sont pas déshydrohalogénables. On ne peut donc pas avoir d'interréaction avec les acides halogènehydriques et les groupes époxydes. Dans le produit X 339/2140, au contraire, il s'agit d'un dérivé hydroaromatique. Le brome peut facilement

être séparé sous forme d'acide bromhydrique et après 9 heures on a une interréaction totale entre les groupes époxydes encore libres et cet acide.

Malgré cette faible stabilité thermique du brome, le produit X 339/2140 offre d'excellentes perspectives pour la protection des surfaces. Il durcit, en effet, très bien à la température ambiante avec les amines habituellement utilisées, en donnant un enduit peu coloré et totalement incombustible, alors que beaucoup de résines glycidiques ne durcissent complètement que grâce à une élévation de température pendant le durcissement et ne peuvent, en conséquence, être durcies en couches minces qu'avec un apport de chaleur. Il est clair qu'à froid, pour cet usage, la stabilité thermique n'a que peu d'importance.

On sait qu'on peut également préparer des résines qui présentent de bonnes propriétés ignifuges avec le HET-anhydride dont la formule est la suivante :



Cependant, contrairement à ce qu'on pourrait attendre, d'après les considérations ci-dessus, les résines obtenues ne sont pas aussi stables au-dessus de 150° que celles que nous avons décrites précédemment et qui dérivent également de l'hexachlorocyclopentadiène, ce qui se remarque par une séparation d'acide chlorhydrique et par une moins bonne résistance électrique superficielle au-dessus de 150°.

Nous avons effectué un grand nombre d'essais de durcissement avec nos produits chlorés 8827 et 8828, en général mélangés aux résines conventionnelles dérivant du dioxydiphénylpropane. Nos durcissements ont été faits avec de l'anhydride phtalique, en 24 heures à 140°, et les résultats obtenus les plus intéressants se trouvent dans le tableau 1. On voit qu'on arrive à l'autoextinction lorsque le mélange contient environ 13% de chlore. Il est clair que cette valeur représente une limite inférieure et que dans la pratique on doit s'assurer une marge de sécurité. On voit, d'autre part, qu'on peut incorporer jusqu'à 70% de produit 8828 sans que le point Martens ou les propriétés mécaniques ne baissent sensiblement. D'autre part, comme nous l'avons déjà dit, on a une résistance électrique au cheminement remarquable, à haute température.

Dérivés phosphorés

Comme nous l'avons dit, on arrive également à des dérivés ignifuges en incorporant du phosphore dans les résines. Lorsqu'on a à la fois du phosphore et des halogènes, on observe une activation réciproque, c'est-à-dire que l'effet ignifuge est augmenté et la proportion des éléments actifs peut alors être diminuée.

Tableau 1

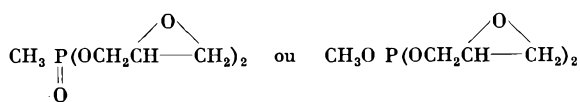
Essai N°	Mélange de résines				Point Martens °C	Résistance au choc kg/cm²	Résistance à la flexion kg/cm²	Teneur en chlore %	Propriétés ignifuges
	Produit 8828 g	Produit 8827 g	Résine F CIBA g	Anhydride phtalique g					
1	—	—	100	67,3	116	5,4	13,2	—	brûle
2	70	—	30	51,4	108	6,9	11,3	14,7	autoextinguible
3	50	—	50	51	106	7,5	15,1	12,7	autoextinguible
4	50	—	50	58	107	8,6	12,8	10,4	brûle
5	—	50	50	54	92	5,7	16,0	13,5	autoextinguible

Tableau 2

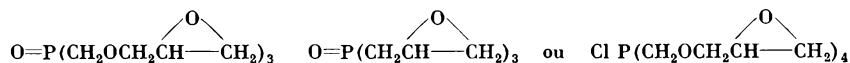
Essai N°	Mélange de résines			Triéthylène- tétramine g	Point Martens °C	Résistance au choc kg/cm²	Résistance à la flexion kg/cm²	Teneur en chlore %	Teneur en phosphore %	Propriétés ignifuges	
	Produit 8828 g	Produit 8827 g	Résine F CIBA g								
1	—	—	83	17	12,9	62	15,4	13,7	—	1,17	brûle autoextinguible
2	—	—	60	40	9,2	<20	15,2	6,0	—	2,76	
3	70	—	30	—	12,0	77	13,5	12,0	19,8	—	”
4	16,6	—	66,4	17	10,1	54	17,1	14,2	4,8	1,30	”
5	13,2	—	52,8	34	7,9	24	11,7	3,6	3,8	2,38	”
6	18,3	—	73,2	8,5	11,0	59	9,4	13,7	5,2	0,58	”
7	—	16,6	66,4	17	12,2	63	15,6	13,3	6,1	1,28	”
8	—	8,3	74,7	17	12,6	63	6,5	12,5	3,0	1,14	”
9	—	—	100	—	13,0	88	16,2	11,6	—	—	brûle

L'introduction du phosphore, à côté des halogènes, peut se faire au moyen de substances inactives non époxydées. Les phosphates aromatiques, les tricrésyl- et trixylénylphosphates, en particulier, se prêtent bien à cet usage parce qu'ils présentent une très grande stabilité chimique et un point d'ébullition très élevé. L'adjonction de dérivés phosphorés permet de durcir nos dérivés de l'hexachlorocyclopentadiène avec les amines, à froid. Sans ces diluants, la réaction est en général trop vive, et on observe une grande élévation de température qui peut donner lieu à des phénomènes de décomposition. Dans le tableau 2 sont reportés les chiffres se rapportant au durcissement avec la triéthylènetétramine à basse tempé-

fait la synthèse d'esters glycidiques des acides phosphoriques et phosphoreux comme :



mais ces substances ne sont pas très stables et les résines obtenues ne présentent pas de bonnes propriétés mécaniques et électriques, ni une stabilité suffisante à la chaleur. Plusieurs auteurs ont cherché ces dernières années à préparer des phosphines glycidiques dans lesquelles les groupes glycidiques sont liés au phosphore par un atome de carbone comme :

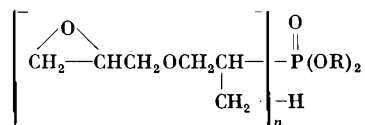


ture. Les essais 1 et 2 montrent qu'on arrive à un produit incombustible avec le phosphore seul, lorsque sa concentration atteint 2,8% environ. L'essai 3 montre qu'on arrive également à un produit ignifuge avec le chlore seul. Les essais suivants montrent comment la concentration des deux éléments peut être abaissée lorsqu'ils agissent simultanément. Les essais 2 et 5 montrent d'autre part que lorsque la teneur en trixylénylphosphate augmente trop, les propriétés mécaniques et le point Martens baissent considérablement et les résines deviennent inutilisables.

En conséquence plusieurs auteurs ont cherché à préparer des dérivés phosphorés actifs contenant un, ou de préférence, plusieurs groupes époxydes. On a tout d'abord

Ces dérivés présentent une meilleure stabilité et conduisent à des résines ignifuges intéressantes. La synthèse de telles substances est malheureusement relativement compliquée et chère (voir p.ex. KINDLEY, GLEKAS et RITT, *Techn. Papers VI* [1960] 69).

Nous nous occupons aussi actuellement de la synthèse de dérivés phosphorés dans lesquels le phosphore est lié directement aux groupes glycidiques. Nous avons en particulier préparé des substances représentées par la formule générale suivante:



et dans laquelle R représente un groupe alkyle ou aryle et où n est en général compris entre 1 et 10. L'étude de ces nouveaux produits n'est pas encore terminée, mais ils présentent des perspectives intéressantes.

Ces nouvelles substances qui contiennent 3–13% de phosphore peuvent être durcies avec les anhydrides d'acides et avec les amines, elles conduisent à des résines

incombustibles, exemptes d'halogène. Lorsqu'elles sont durcies, en mélange avec les résines conventionnelles, elles n'en diminuent pas les propriétés mécaniques, contrairement à ce qui se passe avec le tricrésyl- ou le trixy-lénylphosphate. On remarque, comme avec les phosphates, une activation réciproque avec les dérivés halogénés.