CASE CNY-19/A

25

255317

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "METOLO PARA PRODUCIR RESINAS EPOXIDAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones de resinas epóxidas y a un método para producirlas. Las resinas epóxidas son bien conocidas en el arte de los plásticos y resultan valiosas en la fabricación de revestimientos, resinas para moldeo, adhesivos, etc. El invento que aquí se presenta proporciona un método para producir resinas epóxidas que tienen excelente color, limpidez y grandes propiedades adhesivas. Por medio del nuevo procedimiento de la solicitante pueden obtenerse fácilmente resinas 1,2-epóxidas de alto peso molecular, siendo las resinas de alto peso molecular así

2- 255317 26

producidas fáciles de reproducir, esencialmente lineales en caracter, dotadas de puntos de fusión relativamente definidos, de solubilidad en disolvente y aptas para ser curadas a fin de obtener productos sólidos infusibles.

Se ha propuesto ya el preparar resinas epóxidas de alto peso molecular haciendo reaccionar una resina epóxida de peso molecular o punto de fusión inicialmente bajos con un fenol dihídrico. Según los procedimientos anteriores de la especialidad, la resina epóxida inicial de bajo peso molecular se produce primeramente haciendo reaccionar un fenol dihídrico tal como el bisfenol A (4,4'-dihidroxidifenildimetil metano) con epiclorhidrina o glicerol diclorhidrina, en presencia de alcali caustico, agregando luego a la resina epóxida de bajo peso molecular así formada un fenol dihídrico y efectuando la reacción de fenol dihídrico con la resina epóxida inicial en presencia de un hidróxido alcalinometálico, tal como hidróxido sódico, o una sal metálica, tal como el acetato de sodio, a fin de formar una resina epóxida de punto de fusión superior o peso molecular superior.

Sin embargo, todos los intentos de lograr este progreso de una resina epóxida de bajo peso molecular a una resina de alto peso molecular en presencia de catalizadores alcalinos de la mencionada clase, han resultado por lo general fallidos o erráticos. Esto se debe en parte a la presencia, en la mayoría de las resinas comerciales, de cantidades apreciables de cloruro orgánico labil en forma de clorhidrina. Los catalizadores tales como el hidróxido sódico o el hidróxido potásico, cuando se usan en cantidades catalíticas, reaccionan con los grupos lábiles de clorhidrina para formar los correspondientes cloruros sódico o potásico, los cuales son

25317

ineficaces como catalizadores. Cuando se emplean grandes cantidades de alguno de estos hidróxidos, se producen condensación y polimerización incontroladas y erráticas que conducen a la formación ramificada. Cuando el hidróxido alcalinometálico se emplea en cantidad de 0,1 por ciento o más a base de los pesos de los reactivos, la gelación se inicia inmediatamente, y se obtienen resinas insolubles, infusibles y de fraguado térmico. En ausencia de catalizadores, la reacción es lenta, e incluso si se realiza a temperaturas elevadas resulta generalmente incompleta. Los productos son de color oscuro y por lo general contienen productos poliméricos indeseables o de cadena ramificada.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente, que estas desventajas pueden evitarse cuando se emplea como catalizador hidróxido de litio en una proporción inferior a 60 partes por millón (=0,006%) calculada sobre el peso del fenol dinídrico empleado.

En consecuencia, este invento proporciona un procedimiento para producir resinas 1,2-epóxidas esencialmente lineales, de peso molecular superior y punto de fusión superior, a base de resinas 1,2-epóxidas de bajo punto de fusión y bajo peso molecular, procedimiento que comprende el hacer reaccionar una resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo con un fenol dinídrico en presencia de hidróxido lítico como catalizador, hallándose presente dicho hidróxido lítico en cantidad inferior a 0,005%, calculado sobre el peso del fenol dinídrico.

El procedimiento del invento proporciona resinas epóxidas de mayor valor molecular, con un peso molecular aproximadamente igual al peso molecular teórico de una resina epóxi-

do lineal calculado a base de las proporciones de reactivos empleadas.

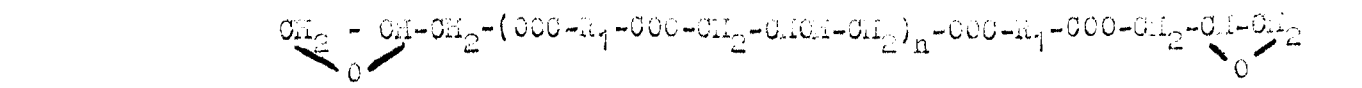
Se ha descubierto que esta condensación puede efectuarse con buenos resultados en presencia también de sales inorgánicas, cloro orgánico o clorhidrina. La presencia de sales inorgánicas influye en la velocidad de reacción, pero tiene poco efecto en el grado de la reacción.

Se han empleado en la reacción resinas epóxidas inferiores dotadas de pesos moleculares entre 340 aproximadamente y más de 1000. Se prefiere, sin embargo, emplear resinas epóxidas superiores dotadas de pesos moleculares entre 340 y 440 aproximadamente, ya que estas resinas de peso molecular inferior se obtienen más fácilmente exentas de la sal y otros productos secundarios de la fabricación. Cuanto menor es el peso molecular, menor es la cantidad de resina que tiene que elaborarse en las fases de purificación, y esto da por resultado una disminución de los costes generales. Según la proporción que se emplee de fenol dihídrico respecto a la resina epóxide de peso molecular inferior, pueden obtenerse fácilmente resinas epóxidas superiores con pesos moleculares desde 500 aproximadamente a 3000 (contenido epóxido de 4,0 a 0,4 equivalentes epóxidos/kg).

Como material de partida puede emplearse cualquier compuesto 1,2-epóxido de bajo peso molecular, debe utilizar, por ejemplo, diolefinas epoxidadas, dienos o dienos cíclicos, tales como el dióxido de butadieno, el 1:2:3:4-epóxido-hexano y el 1:2:4:5-diepoxiciclohexano; ésteres carboxílicos epoxidados diolefínicamente insaturados, tales como el metil-9:10:12:13-diepoxi-estearato; el éster dimetílico del ácido 6:7:10:11-diepoxi-hexadecan-1:16-dicarboxílicos; compues-

150317

tos epoxidados que contienen dos grupos ciclohexenilos, tales como el dietilenglicol-bis-(3:4-epoxi-ciclohexan-carboxilato) y el 3:4-epoxi-ciclohexilmetil-3:4-epoxi-ciclohexancarboxilato. También cabe mencionar los que se obtienen haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de un alcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico y el ácido sebácico, y especialmente de ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido 2:6-naftilen-dicarboxílico; el ácido difenil-orto:orto'-dicarboxílico, el éter de etilenglicol-bis-(para-carboxifenilo), etc. Cabe mencionar, por ejemplo, el adipato diglicidílico y el ftalato diglicidílico. De preferencia se emplean ésteres diglicidílicos que corresponden substancialmente a la fórmula

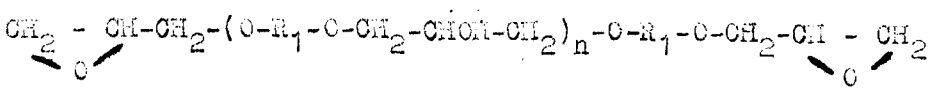


(I)

en la cual R_1 representa un radical hidrocarburo aromático y n tiene el valor medio de cero a 2.

También pueden emplearse poliéteres que contengan dos grupos epóxidos tales como los que se obtienen eterificando un alcohol o difenol dihídrico con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de un alcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, tales como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el propilenglicol-(1:2)-, el propilenglicol-(1:3), el butilenglicol-(1:4), el penten-1:

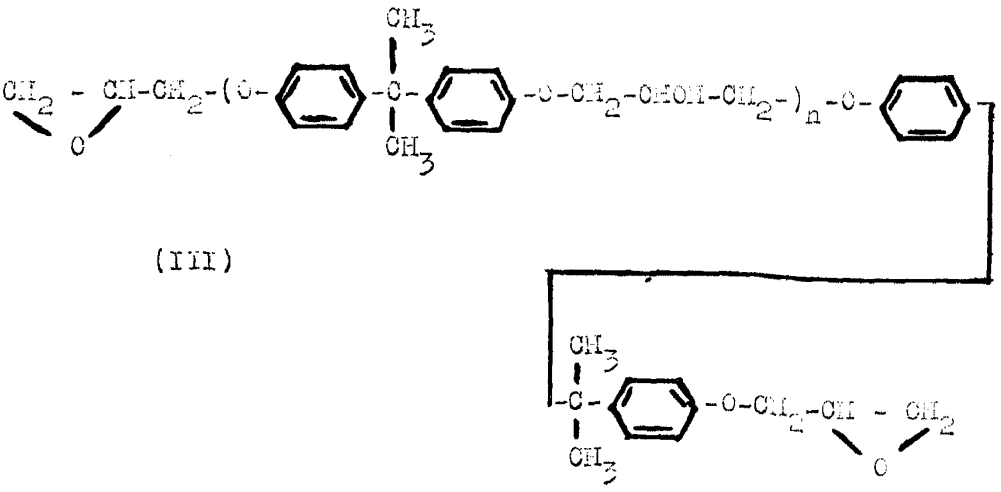
:5-diol y el hexan-1:6-diol, y especialmente de difenoles, tales como el resorcinol, el pirocatecol, la hidroquinona, el 1:4-dioxinaftaleno, el bis-(4-hidrofenil)-metano, el bis-(4-hidrofenil)-metil-fenil-metano, el bis-(4-hidrofenil)--tolil-metano, el 4:4'-dihidroxi-difenilo, la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona y especialmente el 2:2-bis-(4-hidroxifenil)--propano. Pueden también mencionarse el éter diglicidílico del etilenglicol y el éter diglicidílico del resorcinol. De preferencia se emplean éteres diglicidílicos que corresponden substancialmente a la fórmula



(II)

en la cual R_1 y n tienen el mismo significado dado para la fórmula I.

Sumamente útiles como compuestos de partida son los éteres diglicidílicos que corresponden substancialmente a la fórmula



(III)

en la cual n tiene el valor medio de 0 a 2 y más especialmente de 0 a 0,5.

En calidad de fenoles dihídricos que se emplean en el procedimiento que aquí se expone, cabe mencionar el resor-

cinol, el pirocatecol, la hidroquinona, el 1:4-dihidroxinaftaleno, el bis-(4-hidroxifenil)-metano, el bis-(4-hidroxifenil)--metil-fenil-metano, el bis-(4-hidroxifenil)-tolil-metano, el 4:4'-dihidroxi-difenilo, la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona y especialmente el bisfenol A. Así, el éter diglicidílico de bis-ortocresol puede condensarse fácilmente con bis-ortocresol o bis-fenol A por el nuevo procedimiento. Análogamente, el éter diglicidílico del bis-fenol A puede condensarse con bis-ortocresol. A causa de su fácil disponibilidad, este procedimiento es aplicable especialmente a la conversión de resinas 1,2-epóxidas de bajo peso molecular o éteres poliglicidílicos obtenidos a base de bisfenol A y epiclorhidrina para formar resinas epóxidas de peso molecular superior con bisfenol A.

Se ha descubierto, sin embargo, que en general toda clase de resinas 1,2-epóxidas de peso molecular inferior pueden ser convertidas en resinas epóxidas esencialmente lineales de peso molecular superior si se las hace reaccionar con fenoles dihídricos en presencia de vestigios de hidróxido lítico.

La cantidad de compuesto lítico debe ser extremadamente pequeña e inferior a 60 partes por millón, calculando a base del fenol dihídrico usado. La escala práctica es aproximadamente de 5 a 50, y de preferencia de 30 a 45, partes por millón, calculado a base del fenol dihídrico.

La temperatura a que efectúa la reacción puede variarse, ya que la temperatura afecta solamente a la velocidad de reacción hasta que están consumidos los grupos hidroxilos del fenol dihídrico. En general, se prefiere una gama de temperatura de 160 a 195°C, según el punto de fusión y la

viscosidad de la resina final que se prepara. A temperaturas inferiores a 150°C, la reacción se desarrolla a velocidad considerablemente reducida.

Así, pues, el procedimiento de la solicitante de emplear hidróxido lítico en la cantidad prescrita, permite la condensación sin formación ramificada. Si, por ejemplo, se emplean 43-44 partes de monohidrato de hidróxido lítico por millón de partes de bisfenol A en la condensación de un éter diglicidílico del bisfenol A (valor epóxido de 5,3 moles/kg) y bisfenol A a temperatura de 160-165°C, la reacción se desarrolla suavemente, formándose una resina epóxida lineal de peso molecular elevado. La velocidad de condensación es directamente proporcional a la temperatura. Para asegurar la producción de un polímero lineal y al mismo tiempo proporcionar la terminación de la reacción dentro de un breve período, es deseable efectuar la reacción a temperatura elevada y regular luego dicha reacción disminuyendo la temperatura justo antes de que se consuma el fenol dihídrico. Una característica de este invento reside en el hecho de que la reacción puede efectuarse con reactivos que pueden ser de calidad comercial y no necesitan estar absolutamente puros, por ejemplo exentos de cloruros orgánicos e inorgánicos. De esta manera, pueden emplearse calidades comerciales o técnicas de las resinas epóxidas tales como los éteres poliglicidílicos de bisfenol A, y de fenoles dihídricos tales como el bisfenol A.

La cantidad de fenol dihídrico empleando en proporción a la resina epóxida empleada dicta el grado de polimerización o condensación que se obtiene. En general, se emplea menos de un equivalente hidroxilo de fenol dihídrico por equi-

2553

valente epóxido de la resina epóxida.

Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar este invento. Las partes significan partes en peso.

E J E M P L O 1.

2000 partes de una resina epóxida, compuesta haciendo reaccionar epiclorhidrina con bisfenol A (bis-(4-hidroxifenil)-dimetil-metano) de la manera ordinaria y dotada de un contenido epóxido de 5,2-5,3 equivalentes epóxidos/kg y un peso molecular de 385, se mezclan con 565 partes de bisfenol A y 0,025 partes de monohidrato de hidróxido lítico. Se calienta la mezcla a una temperatura de 170-175°C y se mantiene esta temperatura por dos horas aproximadamente. Luego se reduce la temperatura a 140-145°C en 20 minutos y se mantiene esta temperatura durante una hora. A continuación se vierte rápidamente la resina en bandejas y se la deja enfriar. La resina presenta las siguientes propiedades:

Peso molecular	800-900
Punto de fusión (Durran)	68°C
Contenido epóxido	2,18 equivalentes epóxidos/kg
Viscosidad a 130°C	1040 cps
Color (Gardner)	1 - 2

E J E M P L O 2.

2000 partes de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1, 800 partes de bisfenol A y 0,025 partes de monohidrato de hidróxido lítico se hicieron reaccionar de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se obtuvo una resina dotada de las propiedades siguientes:

Peso molecular	900-1050
Punto de fusión (Durran)	75°C
Contenido epóxido	1,85 equivalentes epóxidos/kg

Viscosidad a 150°C	1400 cps
Color (Gardner)	1 - 2

EJEMPLO 3.

Empleando 2000 partes de la resina epóxida del Ejemplo 1, 730 partes de bisfenol A y 0,035 partes de monohidrato de hidróxido lítico y reaccionando de la misma manera que en el Ejemplo 1, se obtuvo una resina dotada de las propiedades siguientes:

Peso molecular	1200-1600
Punto de fusión (Durran)	89,0°C
Contenido epóxido	1,37 equivalentes epóxidos/kg

EJEMPLO 4.

A 2250 partes de la resina empleada en el Ejemplo 1, se agregaron 950 partes de bisfenol A y 0,041 partes de monohidrato de hidróxido lítico. Se mantuvo la temperatura a 180-185°C durante 2 horas y luego se la redujo en 20 minutos hasta 140-145°C y se mantuvo esta última temperatura durante una hora. Luego se virtió en bandejas la resina y se la dejó enfriar. Presentó las propiedades siguientes:

Peso molecular	1500-2000
Punto de fusión (Durran)	97,5°C
Contenido epóxido	1,03 equivalentes epóxidos/kg
Color (Gardner)	1 - 2

EJEMPLO 5.

A 225 partes de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1 se agregaron 1150 partes de bisfenol A y 0,05 partes de monohidrato de hidróxido lítico. Se mantuvo la temperatura a 190-195°C durante 2 horas y luego se la redujo en 20 minutos a 150-155°C; esta temperatura se conservó durante una hora. Luego se vertió en bandejas la resina y se la

255317 26 DIC.

dejó enfriar. Presentó las propiedades siguientes:

Peso molecular	3000-4000
Punto de fusión (Durran)	115,8°C
Contenido epóxido	0,526 equivalentes epóxidos/kg
Color (Gardner)	1 - 2

E J E M P L O 6.

A 2255 partes de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1 se agregaron 1175 partes de bisfenol A y 0,052 partes de monohidrato de hidróxido lítico. El procedimiento fué el mismo que en el Ejemplo 5. La resina resultante presentó las propiedades siguientes:

Peso molecular	4000-5000
Punto de fusión (Durran)	126°C
Contenido epóxido	0,44 equivalentes epóxidos/kg
Color (Gardner)	1 - 2

E J E M P L O 7.

2180 partes de una resina epóxida preparada a base de epiclorhidrina y bisfenol A de la manera ordinaria y dotada de un valor epóxido de 4,8 equivalentes epóxidos/kg, un valor de clorhidrina de 0,2 moles/kg, y un peso molecular de 420 aproximadamente, fueron mezcladas con 565 partes de bisfenol A y 0,025 partes de monohidrato de hidróxido lítico y se calentó el todo a 170-175°C. Se mantuvo la mezcla a esta temperatura durante 2 horas, luego se la enfrió en el curso de 20 minutos hasta 140-145°C y a continuación se la mantuvo a dicha temperatura durante una hora más. A continuación se vertió en bandejas la resina epóxida y se la enfrió. Las propiedades de la resina así obtenida fueron las siguientes:

-12- 255317

Peso molecular	800-900
Contenido epóxido	2,20 equivalentes epóxidos/kg
Color (Gardner)	1 - 2

E J E M P L O 3.

2000 partes de una resina epóxida preparada a base de epiclorhidrina y bisortocresol de la manera ordinaria y dotada de un valor epóxido de 4,95 equivalentes epóxidos/kg, y un peso molecular de 400-410, se mezclaron con 820 partes de bisortocresol y 0,025 partes de monohidrato de hidróxido lítico y se calentó el todo a 130-185°C. Se mantuvo la mezcla a la temperatura últimamente indicada durante 5 horas, luego se la refrigeró hasta 140-155°C durante 20 minutos y se mantuvo esta última temperatura durante una hora más, después de lo cual se vertió la resina en bandejas y se la enfrió. Las propiedades de la resina así obtenida fueron las siguientes:

Peso molecular	1500 - 1700
Punto de fusión (Durran)	96°C
Contenido epóxido	1,28 equivalentes epóxidos/kg
Color (Gardner)	6 - 7

Las resinas epóxidas de peso molecular superior obtenidas por el nuevo procedimiento que aquí se describe, son útiles en la fabricación de barnices, resinas para moldeo, adhesivos, fibras, etc. Pueden curarse o endurecerse con los agentes convencionales de endurecimiento y curado empleados en las especialidades de la resina epóxida para formar productos infusibles e insolubles. Con este fin pueden emplearse las aminas y anhídridos policarboxílicos usuales.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser

5 CENTIMOS 5 CTS ESPECIAL MOVIL

desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

NOTA

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad estadounidense nº 789 262 del 27 de Enero de 1959:

1. Método para producir resinas epóxidas, concretamente 1,2-epóxidas esencialmente lineales, de peso molecular superior y punto de fusión superior, a base de resinas 1,2-epóxidas de peso molecular bajo y punto de fusión bajo, procedimiento que comprende el hacer reaccionar una resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo con un fenol dihídrico en presencia de hidróxido lítico como catalizador, hallándose presente dicho hidróxido lítico en cantidad inferior al 0,006% calculado a base del peso de fenol dihídrico.

2. Método en conformidad con la reivindicación 1, en el cual la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo es un éter poliglicidílico de un fenol dihídrico.

3. Método en conformidad con la reivindicación 1, en el cual la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo es

un éter poliglicidílico de un alcohol dihídrico.

4. Método en conformidad con la reivindicación 1, en el cual la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo es un éter poliglicidílico de un polialquilenglicol.

5. Método en conformidad con la reivindicación 1, en el cual la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo es un diciclohexil diepóxido.

6. Método en conformidad con la reivindicación 1, en el cual la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo es un éter poliglicidílico del bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano y el fenol dihídrico es el bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano.

7. Método en conformidad con la reivindicación 1, en el cual se emplean menos de un equivalente hidroxilo del fenol dihídrico por equivalente epóxido de la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo.

8. Método en conformidad con la reivindicación 1, en el cual el hidróxido lítico se emplea en la escala de 5 a 50 partes por millón, calculado a base del peso de fenol dihídrico empleado.

9. Método en conformidad con la reivindicación 1, en el cual el hidróxido lítico se emplea en forma de monohidrato de hidróxido lítico.

10. Método en conformidad con la reivindicación 1, en el cual se calientan los reactivos a temperatura de 160 a 195°C aproximadamente, hasta que los grupos hidroxilos del fenol dihídrico están substancialmente consumidos.

11. Método en conformidad con la reivindicación 1, en el cual se calientan los reactivos a temperatura de 160 a 195°C aproximadamente, hasta poco antes de que estén consu-

255317

nidos los grupos hidroxilos del fenol dihídrico, y a continuación se termine la reacción a temperatura inferior.

12. Método para producir resinas epóxidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 28 de Enero de 1960.

CIBA COMPAÑIA ANONIMA.

p. p.

tr:cb
rm.