

255318



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "MÉTODO PARA PRODUCIR COMPOSICIONES DE RESINAS EPÓXIDAS"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en
BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones de resinas epóxicas y a un método para producirlas.

Las resinas epóxicas 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 epóxicas que tienen excelente color, limpidez y grandes propiedades adhesivas. Por medio del nuevo procedimiento de la solicitante pueden obtenerse fácilmente resinas 1,2-epóxicas de alto peso molecular, a base de resinas epóxi-

5.
10.



2558 18 25 75

5. das de bajo peso molecular, siendo las resinas de alto peso molecular así producidas fáciles de reproducir, esencialmente lineales en carácter, dotadas de puntos de fusión relativamente definidos, de solubilidad en disolvente y aptas para ser curadas a fin de obtener productos sólidos infusibles.

10. 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 dihidrico. Según los procedimientos anteriores de la especialidad, la resina epóxida inicial de bajo peso molecular se produce primeramente haciendo reaccionar un fenol dihidrico tal como el bisfenol A (4,4'-dihidroxidifenildimetil metano) con epiclorhidrina o glicerol diclorhidrina, en presencia de álcali cáustico, agregando luego a la resina epóxida de bajo peso molecular así formada un fenol dihidrico y efectuando la reacción de fenol dihidrico 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.

15. 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 inciertos. Esto se debe en parte a la presencia, en la mayoría de las resinas comerciales, de cantidades apreciables de cloruro orgánico lábil 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

20. 25. 30.

3- 255318

307



- correspondientes cloruros sódico o potásico, los cuales son 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 alcalinométrico se emplea en cantidad de 0,1% 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 obscuro y por lo general contienen productos poliméricos indeseables o de cadena ramificada.
5. Ahora bien, se ha descubierto, de manera sorprendente, que pueden evitarse estas desventajas si se emplea como catalizador una sal de litio, tal como el cloruro de litio. En consecuencia, este invento proporciona un procedimiento para producir resinas 1,2-epóxicas, esencialmente lineales, de peso molecular superior y punto de fusión superior, a base de resinas 1,2-epóxicas de peso molecular bajo y punto de fusión bajo, el cual procedimiento comprende el hacer reaccionar una resina 1,2-epóxida de bajo peso molecular con un fenol dihidrico en presencia de una sal de litio, de preferencia en presencia de cloruro lítico.
10. El procedimiento del invento proporciona una resina epóxida de mayor valor molecular, con un peso molecular aproximadamente igual al peso molecular teórico de una resina epóxida lineal calculado a base de las proporciones de reactivos empleadas.
15. Se ha descubierto que esta condensación puede efec-
- 20.
- 25.
- 30.

2553 18

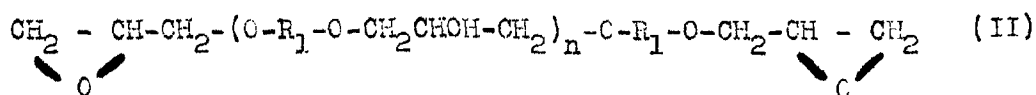


tuarse con buenos resultados en presencia también de sales inorgánicas, cloro orgánico o clorhidrina. La presencia de sales inorgánicas influye en la velocidad de reacción, pero tiene poco efecto en el grado de la reacción.

5. Se han empleado en la reacción resinas epóxicas inferiores dotadas de pesos moleculares entre 340 aproximadamente y más de 1000. Se prefiere, sin embargo, emplear resinas epóxicas 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
10. proporción que se emplee de fenol dihidrico respecto a la resina epóxida de peso molecular inferior, pueden obtenerse fácilmente resinas epóxicas superiores con pesos moleculares desde 500 aproximadamente a 6000 (contenido epóxido de 4,0 a 0,4 equivalentes epóxidos/kg).
- 15.
20. Como material de partida puede emplearse cualquier compuesto 1,2-epóxido de bajo peso molecular. Cabe utilizar, por ejemplo, diolefinas epoxidadas, dienos o dienos cíclicos, tales como el dióxido de butadieno, el 1:2:5:6-epoxido-hexano y el 1:2:4:5-diepoxiciclohexano; ésteres carboxílicos epoxidados diolefinicamente insaturados, tales como el metil-9:10:
25. :12:13-diepoxi-estearato; el éster dimetílico del ácido 6:7: :10:11-diepoxi-hexadecan-1:16-dicarboxílico; compuestos epoxidados que contienen dos grupos ciclohexenilos, tales como el dietilenglicol-bis-(3:4-epoxi-ciclohexan-carboxilato) y
30. el 3:4-epoxi-ciclohexilmetil-3:4-epoxi-ciclohexan-carboxilato.

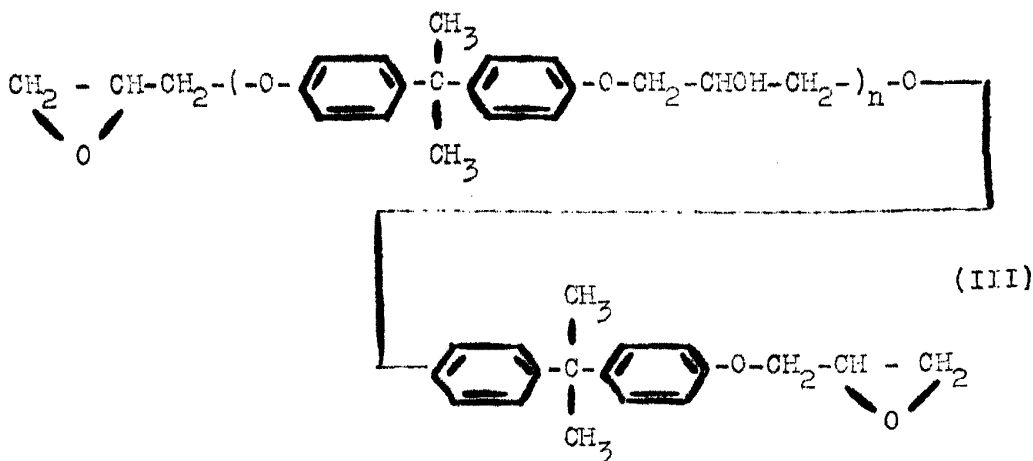


tales como el resorcinol, el pirocatecol, la hidroquinona, el 1:4-dioxinaftaleno, el bis-(4-hidrofenil)-metano, el bis-(4-hidrofenil)-metil-fenil-metano, el bis-(4-hidroxifenil)-tolil-metano, el 4:4'-dihidroxi-difenilo, la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona y especialmente el 2:2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.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



10. 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 diglicídicos que corresponden substancialmente a la fórmula



15. 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-dihidroxi-naftaleno, 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 diglicídico de bis-
5. -ortocresol puede condensarse fácilmente con bis-ortocresol o bis-fenol A por el nuevo procedimiento. Análogamente, el éter diglicídico 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-
10. -epóxicas de bajo peso molecular o éteres poliglicídicos obtenidos a base de bisfenol A y epiclorhidrina para formar resinas epóxicas de peso molecular superior con bisfenol A.

Se ha descubierto, sin embargo, que en general todas
15. las clases de resinas 1,2-epóxicas de peso molecular inferior pueden ser convertidas en resinas epóxicas esencialmente lineales de peso molecular superior si se las hace reaccionar con fenoles dihidricos en presencia de sales de litio, si quiera sea en vestigios. Las sales de litio pueden derivarse tanto
20. de ácidos inorgánicos como orgánicos. Cualquier sal lítica que ceda iones de litio en la mezcla reaccional puede emplearse.

Ejemplos de sales líticas que han demostrado ser
eficaces son el carbonato lítico, el fosfato lítico disódico,
25. el oxalato lítico, el bisfenolato lítico y, especialmente, el cloruro lítico. La sal lítica se emplea en cantidad catalítica, siendo la escala preferida entre 5 y 600 partes por millón, aproximadamente, a base del fenol dihidrico empleado. Variando la cantidad de sal lítica, puede regularse
30. la velocidad de la reacción.

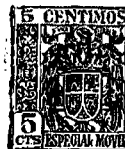
255318



5. La temperatura a que se lleva a cabo la reacción puede variarse, ya que la temperatura afecta solamente la velocidad de reacción hasta que están consumidos los grupos hidroxilos del fenol dihidrico. En general, se prefiere una temperatura entre 160 y 195°C, aproximadamente, según sean el punto de fusión y la viscosidad de la resina final que se prepara. A temperaturas inferiores a 150°C, la reacción transcurre a una velocidad considerablemente reducida.

10. En consecuencia, el procedimiento de la solicitante de emplear sales de litio permite la condensación sin formación ramificada. Si, por ejemplo, se emplean cantidades de cloruro lítico correspondientes a 7,3-33,4 partes de ion lítico por millonésima de bisfenol A en la condensación de un éter diglicidílico de bisfenol A (valor epóxido de 5,3 equivalentes epóxido por kilogramo) y bisfenol A a temperatura de 15. 160-165°, 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 20. 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 dihidrico. Una característica de este invento reside en el hecho de que la reacción puede efectuarse con reactivos que 25. 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 30. éteres poliglicidílicos de bisfenol A, y de fenoles dihidri-

2553 18



cos tales como el bisfenol A.

5. La cantidad de fenol dihidrico empleado en proporcion a la resina epoxida empleada dicta el grado de polimerizacion o condensacion que se obtiene. En general, se emplea menos de un equivalente hidroxilo del fenol dihidrico por equivalente epoxido de la resina epoxida.

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

E J E M P L O 1.

10. 2000 partes de una resina epoxida hecha por reaccion de epiclorhidrina con bisfenol A en la forma ordinaria y dotada de un contenido epoxido de 5,2-5,3 equivalentes epoxidos por kilogramo y un peso molecular de 385, se mezclan con 565 partes de bisfenol A y 0,025 partes de cloruro litico. Se calienta la mezcla a una temperatura de 170-175°C y se mantiene a esta temperatura durante unas 2 horas. Luego se disminuye la temperatura hasta 140-145°C en cuestion de 20 minutos y se mantiene esta temperatura durante 1 hora. A continuacion se vierte la resina rapidamente en bandejas y se deja enfriar.
15. La resina presenta las propiedades siguientes:
20.

Peso molecular	800-900
Punto de fusion (Durrant)	68,5°C
Contenido epoxido	2,17 equivalentes epoxidos por Kg.
Viscosidad a 130°C	1000 cps.

E J E M P L O 2.

Se emplean la misma resina y las mismas cantidades de reactivos del ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar de cloruro litico se utilizan las siguientes sales liticas, en



las cantidades indicadas:

2553

Bisfenolato de litio	0,071 partes
Acetato de litio	0,061 "
Carbonato de litio	0,022 "
Oxalato de litio	0,031 "
Fosfato disódico de litio	0,087 "

Las características de las resinas obtenidas con los diversos compuestos de litio están indicadas en la tabla que sigue.

5. El peso molecular de la resina obtenida oscila entre 800 y 900.

Sal de litio	Punto de fusión (Durrán)	Contenido epóxido	Viscosidad a 130°C
Acetato de litio	64°C	2,30 equivalentes epóxidos/kg	990 cps
Carbonato de litio	65°C	2,21 "	990 "
Bisfenolato de litio	74°C	2,11 "	1090 "
Oxalato de litio	62°C	2,40 "	900 "
Fosfato disódico de litio	70°C	2,19 "	100 "

10. Parece que la condensación es catalizada por el ion de litio indiferentemente de la sal de litio que se use. La acción de las sales de litio es exclusiva, pues solamente las sales de litio (no las sales sódicas ni las potásicas) se han demostrado eficaces.

EJEMPLO 3.

Los reactivos y el procedimiento son los mismos que en el ejemplo 1, salvo que se empleó cloruro de litio en las

- 11- 9558 182



diversas cantidades indicadas en la tabla que sigue, la cual indica también las propiedades de la resina epóxida obtenida.

T A B L A

Cloruro de litio (partes por millón de litio, a base de bisfenol A)	Punto de fusión	Contenido epóxido
7,3 ppm	68,5°C	2,17 equivalentes epóxidos/kg
14,6 "	71,0°C	2,11 "
21,9 "	74,8°C	2,12 "
29,2 "	74,0°C	2,11 "
33,4 "	74,5°C	2,12 "

El peso molecular de la resina producida fue de 800 a 900.

5. Las resinas epóxidas de peso molecular más elevado que se obtienen por el nuevo procedimiento descrito aquí, son útiles en la fabricación de barnices, resinas para moldeo, adhesivos, fibras, etc. Pueden ser curadas o endurecidas con los agentes convencionales de endurecimiento y curado empleados en las especialidades de la resina epóxida, para convertirlas en productos infusibles e insolubles. Con tal fin pueden emplearse las aminas y los anhídridos policarboxílicos usuales.
- 10.



20 11

NOTA

255318

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad norteamericana Serial nº 789 261 del 27 de Enero de 1959.

5. 1. Método para producir composiciones de resinas epóxicas, concretamente resinas 1,2-epóxicas esencialmente lineales de peso molecular superior y punto de fusión superior, a base de resinas 1,2-epóxicas de peso molecular bajo y punto de fusión bajo, c a r a c t e r i z a d o porque se hace reaccionar una resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo con un fenol dihidrico en presencia de una sal de litio como catalizador.
10. 2. Método según la reivindicación 1, en el cual la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo es un éter poliglicídico de un fenol dihidrico.
15. 3. Método según la reivindicación 1, en el cual la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo es un éter poliglicídico de un alcohol dihidrico.
20. 4. Método según la reivindicación 1, en el cual la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo es un éter poliglicídico de un polialquilenglicol.
25. 5. Método según la reivindicación 1, en el cual la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo es un di-epóxido de dicitclohexilo.
6. Método según la reivindicación 1, en el cual la resina 1,2-epóxida de peso molecular bajo es un éter poliglicídico del bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano y el fenol dihidrico es el bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano.

255318

26



7. Método según la reivindicación 1, en el cual se emplea menos de un equivalente hidroxilo del fenol dihidrico por equivalente epóxido de la resina 1,2-epóxido de peso molecular bajo.
5. 8. Método según la reivindicación 1, en el cual la sal lítica se emplea en la escala de 5 a 600 partes por millón, a base del peso de fenol dihidrico empleado.
9. Método según la reivindicación 1, en el cual la sal de litio es cloruro lítico.
10. 10. Método según la reivindicación 1, en el cual los reactivos se calientan a temperatura de 160 a 195°C aproximadamente, hasta que los grupos hidroxilos del fenol dihidrico se hallen substancialmente consumidos.
15. 11. Método según la reivindicación 1, en el cual los reactivos se calientan a temperatura de 160 a 195°C aproximadamente, hasta poco antes de consumirse los grupos hidroxilos, y subsiguientemente se completa la reacción a temperatura inferior.
20. 12. Método para producir composiciones de resinas epóxidas.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- Madrid, a 26 de Enero de 1960
25. CIBA SOCIÉTÉ ANONYME
- p.a.