



0961 J11

262938

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
de nacionalidad alemana, domiciliada en
LEVERKUSEN, (Alemania); por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA FABRICACION DE RESINAS EPO-
XI ENDURECIDAS ESTERMODIFICADAS".-

.....

Es conocida la práctica de envejecer glicidilpoliéter
así como otras combinaciones con por lo menos dos grupos epó-
xido en la molécula, con anhídridos de ácido dicarboxílico
u otros catalizadores, tales como poliaminas, combinaciones
5 alcalinas o catalizadores Friedel-Crafts en forma de materias
plásticas, barnices o aglutinantes infusibles e insolubles.
Después es también conocida la práctica de modificar glicidil-
poliéter antes del envejecimiento por mezcla o reacción con
poliésteres saturados de ácidos di- ó policarboxílicos. Para
10 esto se emplean de preferencia poliésteres con grupos carbo-
xilo terminales, los cuales están capacitados para reaccionar
con los grupos epóxido. Luego, un método corrientemente usado
para elaborar glicidilpoliéter de alto peso molecular consiste

262938



15 en hacer reaccionar glicidilpoliéter de bajo peso molecular con fenoles bivalentes a elevadas temperaturas.

20 El presente invento tiene por objeto un procedimiento para la fabricación de nuevas resinas epoxi endurecidas y estermodificadas. El procedimiento consiste en traspasar por calentamiento al estado insoluble e infusible, a mezclas de combinaciones por lo menos con dos grupos epóxido en la molécula, carbonatos o policarbonatos solubles de bajo hasta alto peso molecular de combinaciones dihidroxi por lo menos bivalentes con grupos terminales hidroxilo libres y agentes endurecedores.

25 Este procedimiento puede modificarse eventualmente en el sentido de dejar que las combinaciones por lo menos con dos grupos epóxido en la molécula y los carbonatos o policarbonatos solubles, de bajo hasta alto peso molecular de combinaciones dihidroxi por lo menos bivalentes con grupos terminales de hidroxilo libres, reaccionen entre sí por calentamiento antes de añadir los agentes endurecedores y de envejecer por calentamiento las mezclas obtenidas de esta manera.

35 Así según el invento, se puede fundir juntamente una combinación que contenga en la molécula por lo menos dos grupos epóxido, por ejemplo con un policarbonato de bajo peso molecular de un fenol bivalente o polivalente con grupos hidroxilo fenólicos terminales, o hacerlos reaccionar eventualmente entre sí a alta temperatura, por ejemplo a unos 100 - 200°. Después de la adición de uno de los agentes endurecedores usados corrientemente para endurecer las resinas epoxi, de preferencia un anhídrido de ácido dicarboxílico, se envejece en-

40

262938



tonces la mezcla o el producto de la reacción de ambas sustancias de partida bajo polimerización a temperaturas hasta unos 220°.

45 No era de esperar que semejante procedimiento condujese a valiosas materias plásticas con ventajosas propiedades. Según todas las experiencias reunidas con policarbonatos, había que contar con que, por ejemplo, los anhídridos de ácido dicarboxílico reaccionen con los grupos terminales de hidroxilo de los policarbonatos formando de peso grupos finales de carboxilo. Pero como es sabido, estos desprenden anhídrido carbonico a partir de policarbonatos a elevadas temperaturas por un proceso de transesterificación. Sin embargo este desprendimiento de anhídrido carbonico durante el endurecimiento anularía la utilidad técnica de los productos endurecidos debido a la formación de burbujas. Por el contrario, los productos del procedimiento envejecidos con anhídridos de ácido dicarboxílico son cuerpos claros, homogéneos, libres de burbujas, de excelentes propiedades mecánicas y eléctricas.

50

55

60 Por otra parte, como es sabido también las materias básicas en sí tienen un efecto, sobre todo al calor, fuertemente desintegrante sobre los policarbonatos, por lo que el endurecimiento con ayuda de agentes endurecedores básicos, tampoco dejaba esperar ningún resultado satisfactorio.

65 También en otro aspecto es sorprendente el resultado del procedimiento sugerido por el invento. Como es sabido los policarbonatos, por ejemplo de dihidroxidiarilalcanos en estado de alto peso molecular son materias plásticas extraordinariamente tenaces y elásticas. Los policarbonatos de bajo peso



22038

220

70 molecular de combinaciones aromáticas de dihidroxi, también
de los dihidroxidiarilalcanos, tal como se emplean de pre-
ferencia como materiales de partida para el presente proce-
dimiento, son en cambio resinas duras, no elásticas, que sal-
ten como el vidrio. Por lo mismo en la combinación de resinas
75 epoxi con policarbonatos de bajo peso molecular de esta clase
era de esperar una fragilidad de los productos envejecidos.
Por el contrario, los productos obtenidos según este procedi-
miento son de alta elasticidad, tenacidad y resistencia.

80 Por la peculiaridad del procedimiento de partir
de productos preliminares a elaborar separadamente se perfila
un campo de variación extraordinariamente amplio para la
fabricación de materias duroplásticas de las más diferentes
propiedades. Así, por ejemplo, se pueden emplear fenoles bifun-
cionales para la fabricación de policarbonatos y envejecer
85 los mismos con combinaciones epoxibifuncionales para obtener
productos muy elásticos de alta resistencia a la flexión por
impacto. Pero para la fabricación de carbonatos o policarbo-
natos más solubles todavía, de bajo hasta alto peso molecular
pueden servir también los fenoles trifuncionales y multifun-
90 cionales o combinaciones de di- ó polihidroxi alifáticas, y
dichos carbonatos pueden seguir siendo tratados con epóxidos
trifuncionales o multifuncionales en forma de cuerpos moldea-
dos muy reticulados de gran estabilidad al calor (grado Martens).
Después se pueden amoldar las deseadas propiedades de los cuer-
95 pos envejecidos mediante la variación de la relación cuanti-
tativa de carbonatos a combinaciones de epóxido, por ejemplo
en lo que respecta al grado de reticulación y a la elasticidad.



100

Por ultimo, las propiedades de los productos finales se pueden modificar todavía mediante la elección de apropiadas combinaciones de dihidroxi o polihidroxi idénticas o diferentes, o bien de di- ó poliepóxidos.

105

Otra notable ventaja del procedimiento es la de facilitar la fabricación de productos que - al contrario que las conocidas resinas epoxi a base de dihidroxidiarilalcanos y de epiclorhidrina - tienen un mínimo de grupos hidroxilo alifáticos. Esto se consigue por el hecho de que para la síntesis de la estructura reticulada se hace uso simultáneo del grupo carbonato como elemento constituyente esencial, mientras que en las conocidas resinas epoxi, en lugar de eso, el resto 2-hidroxi propileno con un grupo hidroxilo alcohólico libre sirve por lo general de órgano de enlace entre los restos dihidroxidiarilalcano. Pero de este modo se hace aumentar, como es sabido, el poder de absorción de agua y las propiedades eléctricas de los productos quedan desfavorablemente afectadas.

110

115

120

125

Los carbonatos o policarbonatos de bajo hasta alto peso molecular se pueden elaborar en forma conocida, por ejemplo, por reacción de combinaciones dihidroxi bivalentes o polivalentes, preferentemente fenoles, con diésteres del ácido carbónico, por ejemplo dietilcarbonato o difenilcarbonato, o con fosgeno. Al mismo tiempo el tamaño medio de molécula o la naturaleza de los grupos finales se pueden determinar, como es sabido, por la relación de los componentes de la reacción entre sí. Así, por ejemplo, por reacción de dos moles de una combinación dihidroxi con un mol de un derivado del ácido carbónico se obtiene, en esencia, un monocarbonato de bajo peso molecular, con el empleo de tres moles de una combinación dihidroxi con dos moles de un derivado



262938

130 del ácido carbónico, en esencia, un dicarbonato de bajo peso
molecular, y así sucesivamente. Cuando se usan fenoles mayo-
res que bifuncionales, la relación de los componentes de la
reacción tiene que elegirse de manera que los policarbonatos
sean fusibles. Particularmente apropiados para el procedimien-
to según el invento son los carbonatos o policarbonatos de
135 la mencionada clase que contienen en la molécula, por término
medio, unos dos hasta unos 30 restos de combinaciones dihidro-
xi bivalentes o multivalentes.

Entre las combinaciones de dihidroxi y polihidroxi
adecuadas para la síntesis de estos carbonatos o policarbonatos
se pueden citar las siguientes:
140

Etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol,
butandiol-1,4, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, glicerina,
trimetilolefano, trimetilolpropano, y trimetilolbutano, penta-
eritrita, combinaciones dihidroxi y trihidroxi aromáticas
145 bis- y trioxalcoholadas, quinita, bis-ciclohexilalcanos,
pirocatequina, resorcina, hidroquinona, pirogalol, floroglu-
cina, dihidroxidifenilos, dihidroxinaftalinas, bis-(hidroxi-
fenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-éter, bis-(hidroxifenil)-sul-
furos, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y bis-(hidroxifenil)-sulfóxi-
150 dos, diclor- y tetraclor- y dibrom- y tetrabrom-bis-(hidroxi-
fenil)-alcanos, 2,5,3'-trihidroxidifeniléter, 1,1,1-(4,4',4"-
trihidroxi-trifenil)-etano y 2,2-(2,4,4'-trihidroxi-difenil)-
propano. También se pueden emplear mezclas de estas combinacio-
nes dihidroxi y polihidroxi alifáticas, cicloalifáticas y aro-
155 máticas para la síntesis de los carbonatos y policarbonatos.



232333

Entre las combinaciones las cuales contienen por lo menos dos grupos epóxido en la molécula, hay que mencionar de preferencia los productos de la reacción de combinaciones dihidroxi aromáticas, tales como dihidroxidiarilalcanos, o bien otras combinaciones dihidroxiaromáticas de la clase mencionada más arriba, sobre todo del 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano, con epiclorhidrina. Se debe dar preferencia especialmente a los productos de esta clase de bajo peso molecular, aproximadamente hasta un peso molecular medio de 2000. De forma sumamente ventajosa se pueden aplicar también productos de la reacción de bajo peso molecular y solubles de los fenoles trifuncionales antes citados, con epiclorhidrina.

También los éteres de anhídrido di- y poliglicérico de di- y polialcoholes alifáticos y cicloalifáticos respectivamente, tal como se les puede obtener fácilmente, por ejemplo por reacción de etilenglicol, etilendiglicol, glicerina, trimetilpropano o 2,2-(4,4'-dihidroxi-diciclohexil)-propano con epiclorhidrina en presencia de hidróxido sódico o en presencia de trifluoruro de boro con disociación de cloruro de hidrógeno subsiguiente, son apropiados para este procedimiento. Por último hay que citar todavía los productos de la reacción de aminas, por ejemplo, de etilamina, etilendiamina, ciclohexilamina y anilina, y epiclorhidrina, siempre que contengan por lo menos dos grupos epóxido en la molécula.

En lugar o junto a estos materiales de partida conocidos generalmente como resinas epoxi o productos preliminares de resina epoxi, los diepoxidos o poliepoxidos de olefinas, tales como dióxido de butadieno, dióxido de vinilciclohexeno y dióxido de 2,2-(diciclohexenil)-propano, así como



232938

190 combinaciones que además de los grupos epóxido reaccionables tienen todavía otros grupos inertes, tales como éter de anhídrido diglicérico o éster del ácido adípico, o bien éster diglicérico del ácido ftálico, pueden constituir también productos preliminares apropiados.

195 Como agentes endurecedores, junto a las poliaminas, combinaciones alcalinas o catalizadores Friedel-Crafts usados corrientemente, pueden interesar también sobre todo, los anhídridos de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetraclorftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido maleico y anhídrido del ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobis(2,2,1)-5-hepta-2,3-dicarboxílico.

200

Como ya se ha dicho más arriba, las relaciones cuantitativas de los tres componentes de síntesis para las nuevas resinas epoxi pueden ser variadas dentro de amplios límites.

205 Los nuevos productos obtenidos con este procedimiento son apropiados para la fabricación de cuerpos moldeados, piezas fundidas en bruto, masas prensadas, materiales laminados, barnices, aglutinantes y materias adhesivas.

210 También se pueden incorporar cuerpos de relleno de las más diferentes clases, tales como pigmentos, polvo de vidrio, amianto, hollín ó grafito, así como plastificantes y colorantes. Para refuerzo es también posible la introducción de fibra de vidrio.



262938

52 Dic 60

Ejemplo 1

215 La masa fundida de 228 g (1 mol) de 2,2-(4,4'-
dihidroxidifenil)-propano, 143 g (0,67 mol) de difenilcar-
bonato y 20 mg de sal sódica del 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-
propano se calienta lentamente hasta 240° bajo nitrógeno
al vacío, empezando a 140° de temperatura interior y 100
220 Torr, en tanto que se reduce escalonadamente la presión hasta
12 Torr. Después de la disociación de la cantidad teórica
de fenol (126 g) termina la transesterificación. Se obtiene
una resina dura de un peso molecular medio de 708, calcu-
lado 736, y de un índice de hidroxilo de 148, calculado 152.

225 49 partes de esta resina se homogeinizan por fu-
sión con 28 partes de un poliéter de glicidilo, preparado
a partir de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano y epiclór-
hidrina en presencia de hidróxido sódico en polvo, con un
índice epóxido de 7,8% correspondiente a un valor de epóxido
de 0,49 y 0,3 g de sal sódica del 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-
230 propano, y se envejecen a 160°. Al cabo de 3 horas se obtiene
una resina clara, infusible, de buenas propiedades mecánicas.

Ejemplo 2

235 80 partes del policarbonato de bajo peso molecular
descrito en el ejemplo 1, 20 partes de poliéter de glicidilo
con el índice de epóxido 7,8%, 15,6 partes de anhídrido del
ácido ftálico y 0,06 partes de tributilemina se funden en
forma de una masa homogénea y se la deja envejecer a 170°
durante 2 horas para transformarse en una resina clara e
240 infusible.



2-DIG. 100

262938

Ejemplo 3

245

50 partes del mismo policarbonato y 70 partes del poliéter de glicidilo con el índice de epóxido de 7,8% se funden y se remueven rápidamente con 9,2 partes de bencidina fundida hasta homogeneizarlas. La mezcla fluida, al principio envejece a 120° en el transcurso de pocos minutos en forma de una materia plástica dura, infusible, de buenas propiedades mecánicas,

Ejemplo 4

250

Análogamente a los descrito en el ejemplo 1, a partir de 5 moles de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano y 4 moles de carbonato de difenilo se elabora un policarbonato de bajo peso molecular, con un peso molecular medio de 1230, calculado 1244, y un índice de hidroxilo de 85, calculado 90.

255

Las mismas partes de este policarbonato y de un poliéter de glicidilo con el índice de epóxido de 7,2% correspondiente a un valor epóxi de 0,45, preparado a partir de 2,2-(2,4,4'-trihidroxidifenil)-propano y epiclorhidrina en presencia de hidróxido sódico pulverizado, se funden en forma de una masa homogénea con 36% en peso de anhídrido de ácido ftálico y 0,05% en peso de dimetilciclohexilamina, y a 150° se las envejece durante 3 horas en forma de una materia plástica tenaz, elástica muy reticulada.

260

Ejemplo 5

265

Las mismas partes del policarbonato de bajo peso molecular descrito en el ejemplo 1, y de un polieter de glicidilo

26293

22 DIC 6



270

preparado a base de 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano y epiclorhidrina, con el índice de epóxido de 6,2%, correspondiente a un valor epoxi de 0,39, se funden homogéneamente a temperaturas hasta 160°. En 100 partes de esta mezcla se introducen agitando 32 partes de anhídrido de ácido ftálico fundido y 0,1 partes de dimetilciclohexilamina. En el molde descubierto la resina envejece en el transcurso de 3 horas a 150° en forma de un cuerpo moldeado tenaz y elástico.

275

Ejemplo 6

280

Las mismas partes de un policarbonato de bajo peso molecular (peso molecular medio 1720) preparado por transesterificación de carbonato de difenilo con 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano (relación molar 6:7) análogamente a lo descrito al ejemplo 1, y de un poliéter de glicidilo con el índice de epóxido de 6,2%, correspondiente a un valor epoxi de 0,39 preparado a base de 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano y epiclorhidrina, se funden a homogeneidad a temperaturas hasta 160°. En 100 partes de esta mezcla se introducen, agitando al mismo tiempo, 36 partes de anhídrido de ácido ftálico fundido y 0,1 partes de dimetilciclohexilamina. En el molde descubierto la resina envejece en el transcurso de 3 horas a 150° en forma de un cuerpo moldeado y tenaz y elástico.

285

Ejemplo 7

290

Las mismas partes del policarbonato de bajo peso molecular indicado en el ejemplo 6, y del 2,2-(diciiclohexenil)-propandioxido se funden a homogeneidad a temperaturas hasta 160°. En 100 partes de esta mezcla se introducen agitando el

262938



295 mismo tiempo, 69 partes de anhídrido de ácido ftálico fundido y 0,1 partes de dimetilciclohexilamina. En el molde descubierto envejece la resina en el transcurso de 3 horas a 150° en forma de un cuerpo moldeado tenaz, muy reticulado.

Ejemplo 8

300 Las mismas partes de un policarbonato preparado por transesterificación de carbonato de difenilo con 1,1,1-(4,4',4''-trihidroxitrifenil)-etano (relación molar 3:5), y de un poliéter de glicidilo con el índice de epóxido de 6,2%, correspondiente a un valor epoxi de 0,39, preparado a base de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano y epiclorhidrina, se
305 funden a homogeneidad a temperaturas hasta 160°. En 100 partes de esta mezcla se introducen, agitando al mismo tiempo 36 partes de anhídrido de ácido ftálico fundido y 0,1 partes de dimetilciclohexilamina, en el molde descubierto la resina envejece en el transcurso de 3 horas a 150° en forma de un cuerpo moldeado duro y tenaz.
310

Ejemplo 9

315 Las mismas partes del policarbonato de bajo peso molecular indicado en el ejemplo 6 y de un poliéter de glicidilo con el índice de epóxido 7,8%, preparado a base de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano y epiclorhidrina, se calientan durante $\frac{1}{2}$ hora hasta 180°. El índice de epóxido del producto de la reacción es entonces de un 2,6%. 100 partes de esta resina se dejan envejecer seguidamente en el molde descubierto durante 20 horas a 120° con 27 partes de anhídrido de ácido ftálico y 0,05 partes de N-metil-decahidroquinolei-
320 na. Se obtiene así una materia plástica tenaz y elástica.



262938

R2D10

Ejemplo 10

325 La masa fundida de 428 g (2 moles) de carbonato de difenilo, 354 g (3 moles) de hexandiol-1,6 y 10 mg de hidróxido sódico pulverizado se calienta al vacío lentamente desde 150° hasta 250° de temperatura interior, en tanto que la presión se reduce escalonadamente desde 100 hasta 10 Torr. La transesterificación concluye tan pronto como se ha separado por destilación la cantidad teórica de fenol (376 g). La resina suave obtenida de esta manera cristaliza al enfriarse. 330 Tiene la misma un peso molecular medio de 402 y un índice de hidroxilo de 272.

335 Las mismas partes de esta resina y de un poliéter de glicidilo con un índice de epóxido de 7,8%, preparado a base de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano y epiclorhidrina, se funden con 36% en peso de anhídrido de ácido ftálico y se las deja envejecer a 120° en el transcurso de 20 horas después de la adición de 0,06% en peso de dimetilciclohexilamina. 340 Se obtiene así una materia plástica de gran tenacidad, rígida a temperatura ambiente, aunque elástica como la goma a temperaturas superiores a 50°.

. - . N O T A . - .

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

345 1.-Procedimiento para la fabricación de resinas epóxi endurecidas estermoficadas, caracterizado porque a mezclas de combinaciones que contienen en la molécula por lo menos dos grupos epóxido, carbonatos o policarbonatos fusibles,



262938

22 DIC 1950

350

de bajo hasta alto peso molecular de combinaciones dihidroxi por lo menos bivalentes con grupos hidroxilo terminales y agentes endurecedores se les traspasa por calentamiento al estado insoluble o infusible.

355

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque a mezclas de productos de reacción de combinaciones que contienen en la molécula por lo menos dos grupos epóxido y carbonatos o policarbonatos fusibles, de bajo hasta alto peso molecular, de combinaciones dihidroxi por lo menos bivalentes con grupos hidroxilo terminales y agentes endurecedores se les traspasa por calentamiento al estado insoluble e infusible.

360

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como agentes endurecedores se emplean anhídridos del ácido dicarboxílico.

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE RESINAS EPOXI ENDURECIDAS ESTERMODIFICADAS".-

365

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 DIC. 1950

Clarifurante