



336692

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR EL CONTENIDO DE GRUPOS HIDRO-
XILOS DE UNA RESINA EPOXIDA", a favor de la firma suiza
CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para
reducir el contenido de grupos hidroxílicos de las resinas
epóxidas, a composiciones endurecibles que contienen resinas
así tratadas y a los productos obtenidos curando tales compo-
siciones.

5.

Es bien sabido que las resinas epóxidas, o sea los
compuestos que contienen por término medio más de un grupo
1,2-epoxídico por molécula, cuando se preparan por medios
convencionales contienen generalmente grupos hidroxílicos,
algunas veces necesariamente formados por el proceso que da

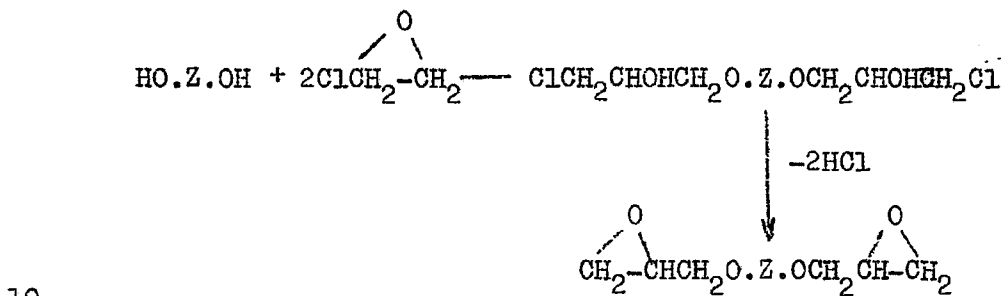
10.

**POOR
QUALITY**

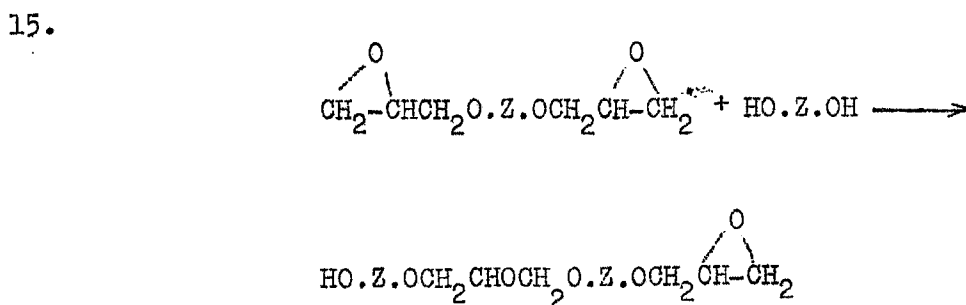


336692

lugar a la resina epóxida y algunas veces inevitablemente formados por la reacción parcial de los grupos epoxídicos en las moléculas de la resina. Por ejemplo, la preparación de una resina epóxida por reacción de un fenol dihidrico de la fórmula HO.Z.OH con epiclorohidrina en un medio alcalino puede representarse así:



Este éter diglicidílico puede, sin embargo, hacerse reaccionar con otra molécula más del fenol dihidrico como sigue:



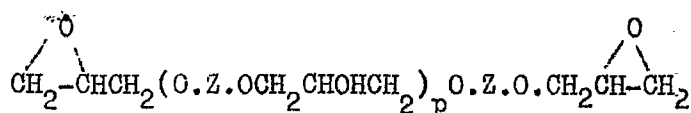
20. y el grupo fenólico terminal así producido puede hacerse reaccionar con otra molécula más de epiclorohidrina; el producto



= 3 =

336692

se somete luego a deshidrohalogenación igual que antes. Es evidente que el producto final puede representarse por la fórmula media



5. en la que p puede no ser cero, sino hallarse, por ejemplo, en el intervalo de 0,5 a 2, en cuyo caso el producto contiene necesariamente grupos hidroxílicos.
10. El contenido de hidroxilos de las resinas epóxicas halladas en el comercio suele ser bastante elevado. Por ejemplo, las bien conocidas resinas epóxicas que se preparan a base de bisfenol A (2,2-bis(p-hidroxifenil)propano) y epiclorohidrina contienen de ordinario, si son líquidas a la temperatura ambiente, desde cerca de 0,3 equivalentes-gramo a 1 equivalente-gramo de grupos hidroxilos por kg o, si funden alrededor de 40 a 60°C, cerca de 1,15 a 2,3 equivalentes-gramo por kg. Tales resinas pueden contener también grupos de clorohidrina.
- 15.



= 4 =

336692

5. Las resinas epóxicas se producen también por reacción de compuestos acíclicos o cíclicos, que contengan dos o más enlaces etilénicos, con un agente epoxidante, por lo general un ácido percarboxílico orgánico. Tales resinas contienen de ordinario una proporción de grupos hidroxilos emanada de la solvólisis, prácticamente inevitable, de los grupos epóxicos.

10. Aunque en muchos casos la presencia de grupos hidroxilos en una resina epóxida es aceptable e incluso algunas veces deseable, suele resultar exenta de grupos hidroxilos. Se ha comprobado, por ejemplo, que la temperatura máxima alcanzada en las condiciones normales de endurecimiento por una mezcla de una resina epóxida provista de grupos hidroxilos que haya sido modificada para volverla prácticamente exenta de grupos hidroxilos y de un agente amínico de curado es considerablemente menor que la alcanzada durante el endurecimiento, en condiciones semejantes, de la resina sin modificar, y aún menor que la temperatura máxima alcanzada durante el endurecimiento, en condiciones semejantes, de una resina sin modificar provista de grupos hidroxílicos y del mismo contenido inicial de grupos epóxicos de la resina modificada. La reducción de la temperatura máxima alcanzada es deseable para que la mezcla sometida a curado no llegue a una temperatura tan alta que se produzca dentro del producto curado tensiones tan graves como para causar la formación de grietas y posible deterioro de los componentes que se encapsulen en la mezcla resinosa. Además, las

15.

20.

25.



336692

composiciones que comprenden resinas epóxicas prácticamente exentas de grupos hidroxilos y un endurecedor catalítico o un endurecedor no acelerado de anhídrido policarboxílico tienen mayor duración en crisol.

5. Se ha propuesto preparar resinas epóxicas carentes de grupos hidroxilos por destilación fraccionada de la resina bruta, bajo presión reducida. Este procedimiento, sin embargo, no es conveniente y requiere equipo de alto vacío, relativamente caro. Además, cuando se aplica al producto de la reacción de bisfenol A y epiclorohidrina, este procedimiento da el éter diglicidílico prácticamente puro de bisfenol A, el cual tiende indeseablemente a cristalizar con el reposo a la temperatura ambiente. La reacción entre esta resina purificada y un agente amínico de curado es muy exotérmico, a causa de la gran densidad del reticulamiento transversal.
- 10.
- 15.

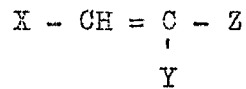
Ahora se ha descubierto que el contenido de grupos hidroxilos de las resinas epóxicas puede reducirse de modo importante mediante la reacción de los grupos hidroxilos con ciertos compuestos alfa,beta-insaturados.

20. Este invento, en consecuencia, proporciona un procedimiento para reducir el contenido de grupos hidroxilos de una resina epóxida, procedimiento que comprende hacer reaccionar una resina epóxida que contenga grupos hidroxilos con un compuesto de la fórmula



= 6 =

336692



I

en la que uno de los símbolos X e Y representa hidrógeno, mientras el otro representa hidrógeno o metilo y Z representa, o bien un grupo -CN, o bien un grupo carboalcoxílico con seis átomos de carbono a lo sumo.

5. También se hallan dentro del ámbito de este invento las composiciones endurecibles que contienen una resina epóxida tratada según el nuevo procedimiento expuesto antes y un agente de curado para ella, así como las composiciones endurecidas que se obtienen de tales composiciones.
10. Ejemplos de compuestos de la fórmula I que pueden usarse en el procedimiento de este invento son el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el crotononitrilo, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo y el metacrilato de metilo; se prefiere en particular el uso del acrilonitrilo.
15. La reacción entre los grupos hidroxilos de la resina epóxida y el compuesto insaturado de la fórmula I se efectúa preferentemente en presencia de una pequeña cantidad de un catalizador básico. Catalizadores preferidos son los alcóxidos de metal alcalino (como el metóxido sódico), las aminas terciarias (como la piridina) y los hidróxidos amónicos cuaternarios
- 20.



= 7 =

336692

(como el hidróxido de benciltrinitilamonio. Por lo general es deseable neutralizar el catalizador una vez terminada la reacción.

5. La cantidad de compuesto de la fórmula I que se emplea es, de conveniencia, lo suficiente al menos para reaccionar con todos los grupos hidroxilos de la resina epóxida; de preferencia, se emplea un exceso relativamente grande para facilitar el completamiento de la reacción. Es conveniente emplear un compuesto de la fórmula I que sea más volátil que
10. la resina epóxida que haya de tratarse, para que cualquier exceso no reaccionado del compuesto de la fórmula I pueda destilarse de la resina epóxida tratada y volverse a usar luego, si se desea.

15. Los compuestos de la fórmula I son, por lo general, líquidos de escasa viscosidad, de modo que un exceso puede servir de disolvente para la resina tratada. De preferencia, sin embargo, se añade también a la mezcla reaccional un disolvente inerte, como el tolueno o el xileno. Tal adición reduce la tendencia a polimerizarse de cualquier porción no reaccionada
20. de compuesto insaturado de la fórmula I. Si se desea, la mezcla reaccional puede contener también otra substancia más que retarde o inhiba la polimerización del compuesto de la fórmula I.



336692

- Otros ejemplos de resinas epóxicas que pueden tratarse por el procedimiento de este invento son los ésteres poliglicidílicos obtenibles por la interacción de un alcohol dihidrico o polihídrico o de un fenol dihidrico o polihídrico
5. con epiclorohidrina o una sustancia afin (por ejemplo, glicerino-diclorohidrina), en condiciones alcalinas o, alternativamente, en presencia de un catalizador ácido, con tratamiento consecutivo mediante álcali. Estos compuestos pueden derivarse de dioles o polioles, tales como el etilenglicol, el dietilenglicol,
 10. el trietilenglicol, el propan-1,2-diol, el propan-1,3-diol, el butan-1,4-diol, el pentan-1,5-diol, el hexan-1,6-diol, el hexan-2,4,6-triol, el glicerol o N-arildialcanolaminas tales como la N-fenildietanolamina, y de preferencia se derivan de fenoles dihidricos o polihídricos tales como el
 15. resorcinol, el catecol, la hidroquinona, el 1,4-dihidroxinaftaleno, el 1,5-dihidroxinaftaleno, el bis-(4-hidroxifenil)metano, el bis(4-hidroxifenil)etilfenilmetano, los bis(4-hidroxifenil)sulfona y en especial el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o productos de condensación de fenol-formaldehido.
 20. Pueden emplearse igualmente aminopoliepóxidos tales como los que se obtienen, por ejemplo, mediante la deshidrohalogenación de los productos de la reacción de epihalchidrinas y aminas primarias o disecundarias, tales como la anilina, la n-butilamina, el bis(4-aminofenil)metano o el bis(4-metilami-
 25. nofenil)metano, y resinas epóxicas obtenidas mediante la epxi-



336692

- dación de poliolefinas cíclicas y acíclicas, tales como el dióxido de vinilciclohexeno, el dióxido de limoneno, el dióxido de dicitlopentadieno, el éter 3,4-epoxidihidrodicitlopentadienil-glicídico, el éter bis(3,4-epoxidihidrodicitlopentadienil-lico) de etilenglicol, el carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano y su derivado 6,6'-dimetilico, el bis(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) de etilenglicol, el acetal formado entre el aldehido 3,4-epoxiciclohexancarboxílico y el 1,1-bis(hidroximetil)-3,4-epoxiciclohexano, y los butadienos epoxidados o copolímeros de polibutadienos con compuestos etilénicos, tales como el estireno y el acetato de vinilo.
- 5.
- 10.

- Ejemplos de agentes de curado que pueden utilizarse en las composiciones de este invento son los empleados convencionalmente como agentes de reticulación transversal para las resinas epóxicas; por ejemplo, aminas que contengan a lo menos dos átomos de hidrógenos unidos directamente a nitrógeno, como las aminas alifáticas y aromáticas primarias y secundarias, por ejemplo butilamina, p-fenilendiamina, bis(p-aminofenil)metano, etilendiamina, N,N'-dietiltilendiamina, dietilentriamina, di(hidroxietyl)diethylentriamina, triethylentetramina, tetractilpentamina; derivados de guanidina, como la fenilguanidina y la difenilguanidina; dicitandiamida, resinas de anilina-formaldehido, polímeros de aminoestirenos y poliaminoamidas, por ejemplo las preparadas de poliaminas alifáticas y ácidos grasos insaturados, dimerizados o trimerizados; isocianatos
- 15.
- 20.
- 25.



336692

- e isocianatos; fenoles polihídricos, como resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, resinas de fenol-aldehído y resinas de fenol-aldehído modificadas con aceite; productos de la reacción de alcóxidos o fenolatos de aluminio con
5. compuestos de reacción tautómera del tipo de éster acetoacético; catalizadores de Friedel-Crafts, por ejemplo $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, BF_3 y sus complejos con compuestos orgánicos; el ácido fosfórico; y los ácidos policarboxílicos y sus anhídridos, por ejemplo el anhídrido ftálico, el anhídrido metilendometileno-
10. -tetrahidroftálico, el anhídrido dodecenilsuccínico, el anhídrido hexahidroftálico, los anhídridos hexacloroendometileno-tetrahidroftálicos y el anhídrido endometileno-tetrahidroftálico, y sus mezclas, el dianhídrido pironclítico y los anhídridos maleico y succínico.
15. Pueden usarse también endurecedores catalíticos, por ejemplo aminas terciarias como el 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, la trietanolamina y la N-bencildimetilamina; alcóxidos alcalinometálicos de alcoholes, tales como el 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano; sales estannosas de ácidos
20. alcanoicos, como el octoato estannoso; alcóxidos de aluminio; y la trifenilfosfina.

- Las composiciones de este invento pueden contener también diluentes reactivos, tales como el éter fenilglicídilicos. Si se desea, pueden añadirse a las resinas modificadas
25. materiales que contengan grupos hidroxilos, en proporciones



336692

- tales que se obtengan resinas de reactividad intermedia entre la de la resina no modificada y la de la resina modificada fundamentalmente exenta de grupos hidroxilos. Asimismo pueden contener rellenos, plastificantes y agentes colorantes; por ejemplo, caolín, asfalto, bitumen, fibra de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, sílice finamente dividida (como la que se expende con la marca registrada "AEROSIL") o polvo metálico. Dichas composiciones pueden usarse como resinas de inmersión, de colada, de moldeo, para encapsular, para revestir o como adhesivos.
- 5.
- 10.

- Los ejemplos que siguen ilustran el invento. Las temperaturas de deflexión de los productos curados se determinaron según la norma ASTM D648-56. A menos que se indique otra cosa, el contenido de epóxido se determinó por modificación del procedimiento descrito por Jay (Analytical Chemistry, 1964, 36, 667-668), añadiendo el bromuro de tetraetilamonio en forma sólida, en vez de añadirlo disuelto en ácido acético glacial, ya que la solución no es estable durante el almacenamiento.
- 15.

EJEMPLO I.

- La resina epóxida empleada se empleó de manera convencional por reacción de bisfenol A con epiclorohidrina, en presencia de hidróxido sódico, y presentaba las características siguientes: contenido de epóxido, determinado por titulación con HBr en ácido acético glacial, 5,22 equivalen-
- 20.



336692

tes/kg; contenido de clorhidrina, determinado por titulación con metóxido sódico metanólico, 0,09 equivalentes/kg; contenido de grupos hidroxílicos, según estimación por el espectro infrarrojo, 0,6 equivalentes/kg; viscosidad a 21°C, 238 poises.

5. Una solución de esta resina (1000 g) en xileno (1000 cc) se calentó a 60°C y se trató sucesivamente con una solución 2-n de metóxido sódico en metanol (40 cc) y acrilonitrilo (500 cc). Durante la primera fase de la adición del acrilonitrilo se produjo reacción exotérmica. Se agitó la
10. mezcla a 60°C durante 4 horas, y después que se hubo enfriado hasta la temperatura ambiente, se hizo burbujear en ella durante 15 minutos anhídrido carbónico, para neutralizar el catalizador residual. Se filtró la mezcla, se calentó en filtrado a 120°C bajo presión de 14 mm y luego se extrajo con cloro-
15. formo. Después de lavar el extracto con agua y destilar el disolvente, quedó una resina de las características siguientes: contenido de epóxido, determinado por titulación con HBr en ácido acético glacial, 4,94 equivalentes/kg; contenido de clorhidrina, 0,02 equivalentes/kg; contenido de grupos hidroxilos, inferior a 0,1 equivalente/kg; viscosidad
20. a 21°C, 186 poises. El descenso del contenido de epóxido puede atribuirse al aumento de peso molecular causado por la introducción del grupo cianoetílico.



336692

EJEMPLO II

- Se agitaron conjuntamente a 21°C una resina epóxida provista de grupos hidroxilos (preparada como se ha indicado en el ejemplo I y que tenía un contenido de epóxido de 5,27 equivalentes/kg) (1000 g), tolueno seco (500 cc) y acrilonitrilo (500 cc). En el curso de 15 minutos se añadió a gotas una solución metanólica, aproximadamente 4-n, de metóxido sódico (20 cc), con lo que la temperatura de la mezcla se remontó a 24°C y continuó subiendo durante 15 minutos más hasta 25°C. Se calentó la mezcla a 90°C durante 10 minutos y luego se la enfrió. Para eliminar las materias volátiles, se redujo la presión a 14 mm y se elevó despacio la temperatura de la mezcla hasta 120°C. Se recogió el residuo en tolueno (100 cc) se la agitó con una solución de ácido acético glacial (5 cc) en tolueno (100 cc) durante 15 minutos y a la temperatura ambiente y luego se lavó con agua (3 x 500 cc). La resina que quedó después de calentar a 100°C y con 0,5 mm de presión el producto lavado tenía, según indicó su espectro infrarrojo, un contenido considerablemente reducido de grupos hidroxilos.

20. EJEMPLO III.

- Se agitaron conjuntamente a la temperatura ambiente una resina epóxida provista de grupos hidroxilos (preparada como se ha indicado en el ejemplo I y con un contenido de epóxido de 5,34 equivalentes/kg) (100 g), acrilato de etilo (40 cc) (estabilizado con una pequeña cantidad de un inhibidor



336692

- de la polimerización) y tolueno (50 cc). A esta mezcla se añadió solución metanólica aproximadamente 4-n de metóxido sódico (2 cc), mientras la temperatura de la mezcla se elevó de 20°C a 25°C en el curso de 30 minutos. Se agitó la mezcla durante
5. 30 minutos más y luego se la calentó a 90°C durante 10 minutos. Se hizo burbujear en la mezcla, refrigerada, anhídrido carbónico gaseoso y se la calentó luego a 120°C con presión de 0,5 mm. El producto residual tenía un contenido de epóxido de 5,9 equivalentes/kg y, según demostró su espectro infrarrojo,
10. un contenido reducido de grupos hidroxilos.

EJEMPLO IV

- Se preparó una mezcla que comprendía 100 partes de la resina epóxido modificada hecha tal como se ha descrito en el ejemplo I, trietilentetramina (11 partes) y ftalato de
15. dibutilo (20 partes). Una muestra de 100 g de la mezcla, mantenida a 21°C en un matraz con camisa de vacío, se calentó espontáneamente hasta una temperatura máxima de 151°C al cabo de 80 minutos. Una muestra de 100 g de una
20. mezcla que comprendía 100 partes de la resina epóxida sin modificar utilizada en el ejemplo I, 12 partes de trietilentetramina la mayor proporción de agente de curado corresponde al mayor contenido de epóxido de la resina sin modificar) y 20 partes de ftalato de dibutilo se calentó espontáneamente, cuando se la guardó en condiciones semejantes, hasta una temperatura máxima de 174°C al cabo de 56 minutos.
- 25.

336692



- En un experimento comparativo se utilizó una fracción, cuidadosamente purificada, de un éter poliglicídico de bisfenol A. Esta fracción tenía las características siguientes: contenido de epóxido, determinado por titulación con HBr en ácido acético glacial, 5,78 equivalentes/kg (contenido calculado para el éter diglicídico de bisfenol A, 5,88 equivalentes/kg); contenido de clorohidrina, determinado por titulación con metóxido metanólico, 0,03 equivalentes/kg; contenido de grupos hidroxilos, según estimación por el espectro infrarrojo, menor de 0,05 equivalentes/kg. A la temperatura ambiente, esta fracción aparecía constituida por cristales húmedos. Una muestra de 100 g de una mezcla que comprendía 100 partes de esta fracción purificada, una cantidad proporcionada de trietilontetramina (13 partes) y 20 partes de ftalato de dibutilo, a la que se mantuvo en condiciones semejantes, alcanzó una temperatura máxima de 197°C al cabo de 71 minutos.

EJEMPLO V

- Se prepararon tres mezclas que comprendían, respectivamente: 100 partes de la resina epóxida modificada preparada tal como se ha descrito en el ejemplo I, con 25 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano; 100 partes de la resina epóxida sin modificar utilizada en el ejemplo I, con 27 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano; y 100 partes de la fracción purificada de resina epóxida utilizada en el ejemplo IV, con 30 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano. La temperatura de las muestras de 100 g de las mezclas, calentadas a 70°C y deposi-



336692

tadas en matraces con camisas de vacío, subió a los máximos respectivos de: 215°C (al cabo de 100 minutos), 224°C (al cabo de 40 minutos) y 230°C (al cabo de 65 minutos). Las temperaturas definitivas de deflexión de las muestras de las mezclas, en el curado a 140°C, fueron de 145°C, 156°C y 154°C, respectivamente.

336692



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente inglesa nº 6035/66 depositada el 11.2.66 y completada el 4 de enero de 1.967

5. 1. Procedimiento para reducir el contenido de grupos hidroxilos de una resina epóxida, caracterizado por comprender la reacción de una resina epóxida, provista de grupos hidroxilos, con un compuesto de la fórmula:



10. en la que uno de los símbolos X e Y representa hidrógeno, mientras el otro representa hidrógeno o metilo; y Z representa un grupo -CN o un grupo carboalcoxílico con 6 átomos de carbono a lo sumo.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto de la fórmula I es el acrilonitrilo.

336692



3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en que la reacción se efectúa en presencia de una pequeña cantidad de un catalizador básico.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el catalizador básico es un alcóxido de metal alcalino, una amina terciaria o un hidróxido amónico cuaternario.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el compuesto de la fórmula I que se utiliza es más volátil que la resina epóxida y se emplea en cantidad en exceso sobre la requerida para reaccionar con todos los grupos hidroxilos, y en que el exceso de dicho compuesto de la fórmula I se destila, al final de la reacción, de la resina epóxida tratada.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que la reacción se efectúa en presencia de un disolvente inerte.

7. Procedimiento para reducir el contenido de grupos hidroxilos de una resina epóxida.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 20 hojas, foliadas y escritas a má-




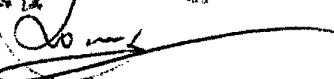
= 20 =

336692

quina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

Madrid, a 10 de febrero de 1967

p.a.


JAI ME ISENT

Firmado: JOSE RODRIGUEZ