

341068

Cas 18436



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "UN METODO PARA PREPARAR ÉSTERES EPÓXIDOS", a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.p.A., residente en MILAN (Italia) Via Grazioli 31.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método mejorado para preparar ésteres sintéticos por esterificación con ácido graso de polialcoholes o poliéteres polialcohólicos de peso molecular elevado.

5. Sabido que estos últimos compuestos se han preparado por reacción de polifenoles con epihalohidrinatas, alcoholes polihalogenados o compuestos poliepóxidos. Ajustando las cantidades respectivas de reactivos y las condiciones de
10. reacción, es posible obtener por medio de estas reacciones productos complejos de un peso molecular medio específico y



un contenido predeterminado de hidroxilos esterificables.

Estos ésteres, que son sólidos o semisólidos a la temperatura ambiente, resultan fácilmente solubles en los disolventes orgánicos volátiles y sus soluciones se emplean extensamente para pinturas, películas, láminas, etc.

5.

En el pasado, la esterificación con ácido graso de polialcoholes o poliéteres polialcohólicos se efectuaba a temperatura elevada, en ausencia de catalizadores y por períodos de tiempo prolongados, con el fin de reducir a cifras despreciables la cantidad de ácido libre presente.

10.

Este procedimiento no está libre de objeciones. A causa de la alta temperatura de reacción y los prolongados períodos de tiempo que se necesitan para eliminar o reducir al mínimo la cantidad de ácido libre presente, se originan variaciones indeseables en las propiedades del producto, a causa de la reticulación transversal y aún de procesos de gelificación. Por ejemplo, se sabe que la viscosidad del producto aumenta rápidamente con el tiempo durante la esterificación y a menudo alcanza cifras intolerablemente elevadas,

15.

El objeto primordial de este invento es proporcionar un método de esterificación que no altere excesivamente las propiedades (tales como la viscosidad de la resina) durante la reacción y proporcionar un producto que sea estable durante el almacenamiento subsiguiente, evitando así los inconvenientes que se han señalado antes.

20.

25.



Otro objeto del invento es establecer un método en virtud del cual la reacción de esterificación de los alcoholes polivalentes o de los poliéteres alcohólicos polivalentes se alcanza a temperaturas moderadas, dentro de períodos de tiempo relativamente breves, con lo cual se mejora la economía del proceso.

Otro objeto del invento es establecer un método en virtud del cual la reacción de esterificación es tranquila y controlable.

Según el invento, se establece un método para preparar ésteres epóxidos que comprende hacer reaccionar una resina epóxida con un ácido graso, en presencia de una amina terciaria de la fórmula:



donde R' y R'' son grupos alquílicos, mientras que R''' es un grupo alcarílico.

Según una modalidad preferida del invento, se obtiene primeramente un producto de hidróxido epoxídico por síntesis, en un proceso de dos etapas, mediante reacción de un difenol (tal como el bisfenol) con exceso de halohidrina (por ejemplo, epiclorohidrina), en presencia de un hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, hidróxido sódico), para



formar un producto epóxido complejo, intermediario, el cual se hace reaccionar, después de eliminar cualquier sal formada como producto secundario de la reacción, con una nueva cantidad de polifenol. El producto resultante se esterifica luego con un ácido graso según el invento. Las temperaturas de reacción pueden ser de unos 240-260°C. La bencildimetilamina ha demostrado ser particularmente apta para emplear en calidad de amina terciaria. La Reacción de esterificación se prosigue hasta que se ha eliminado prácticamente por completo el ácido graso.

Aunque las aminas, en calidad de agentes de endurecimiento para los compuestos epóxidos, son más activas a medida que aumenta la temperatura, se ha descubierto sorprendentemente en este caso que hasta pequeñas cantidades de la amina terciaria descrita para que la reacción de esterificación se desarrolle de manera tranquila y completa, en períodos de tiempo breves, y para que el producto resultante manifieste variaciones de viscosidad que no son excesivas y que en todo caso son muchos menores que las variaciones que se producirían en ausencia de la amina, ya sea durante la reacción de esterificación, ya sea durante el período subsiguiente de almacenamiento del producto.

En otras palabras, los compuestos amínicos antes descritos parecen actuar como estabilizadores e inhibidores de la polimerización, más bien que como catalizadores de la



reticulación transversal, aunque esto no se ha confirmado que sea el mecanismo exacto de la reacción.

- Según la modalidad preferida del invento, se obtiene en primer término un producto complejo hidroxí-epoxídico,
5. por síntesis en una reacción de dos etapas. La primera etapa consiste en hacer reaccionar exceso de halohidrina con un difenol, de preferencia a temperatura del orden de 80 a 120°C y en presencia de una cantidad de hidróxido sódico equivalente a la halohidrina, Terminada la reacción, el pro-
10. ducto (de preferencia disuelto en un disolvente apropiado, como el tolueno) se lava con agua hasta la eliminación completa de todos los cloruros inorgánicos formados como productos secundarios. Por último, se elimina por evaporación, a presión subatmosférica, todo residuo de disolvente.
15. La segunda etapa consiste en hacer reaccionar con otra cantidad de difenol el producto obtenido en la primera etapa, en presencia de un antioxidante y de preferencia a temperatura del orden de 130° a 170°C, hasta alcanzar la viscosidad constante,
20. Por último, la reacción de esterificación con un ácido graso puede efectuarse a temperaturas del orden de 240° a 260°C, en presencia de amina terciaria; como tal se prefiere la bencildimetilamina.
25. La cantidad de amina, que puede ser de 0,01 a 0,12% en peso respecto a la resina, se añade de preferencia en la



1007  
1967

etapa de reacción en que el compuesto hidroxí-epoxídico se hace reaccionar con una nueva cantidad de difenol.

Acidos grasos útiles para los fines de este invento son los que se obtienen de las semillas de ricino, cacahuete o soja.

5.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento.

#### EJEMPLO 1

10. En un reactor de acero inoxidable, provisto de serpentines de calefacción y refrigeración y de un agitador eficiente, se depositaron 1190 g de bisfenol y 723 g de epíclorohidrina. Por el reactor, calentado a temperatura de unos 100°C, se hizo pasar una corriente débil de nitrógeno hasta que la solución estuvo límpida.

15. Manteniendo todavía la temperatura de 95° a 100°C, se añadieron en el curso de unos 90 minutos 307 g de hidróxido sódico en 4,5 litros de agua. Después de la mezcla se mantuvo la temperatura durante 20 minutos más mientras se agitaba.

20. Se disolvió en tolueno el producto de la reacción y se lavó con agua hasta la eliminación completa de los cloruros. Por último, se eliminó el tolueno por evaporación en vacío, y se obtuvo un producto de las propiedades siguientes:



27 MAY 1967

viscosidad Gardner en solución al 40% en butil-carbitol: F  
equivalente epoxídico : 500  
punto de fusión : 48-52  
color Gardner : inferior a 2.

5. El equivalente epoxídico, entendido como el número de gramos de resina que contiene un grupo epóxido, se determinó pesando con precisión alrededor de 1 g de la substancia en examen en un pequeño matraz de 250 cc y disolviendo la substancia con 30 cc de etil-cellosolve, posiblemente con ligero calentamiento.
- 10.

Se añadieron luego 15 cc de una mezcla de éter y ácido clorhídrico, mezcla que se obtuvo haciendo burbujear cloruro de hidrógeno gaseoso en éter hasta que 15 cc de la mezcla neutralizaron alrededor de 5 cc de  $N_{10}$  NaOH.

15. Después de 3 horas de reposo, se efectuó la dilución con 30 cc de alcohol etílico y la titulación con  $N_{10}$  NaOH.

- El punto de fusión se determinó por el método de la capilaridad, anotando la temperatura en que se inicia la fusión del producto y la temperatura en que la fusión es completa. La temperatura intermedia entre ambas cifras puede asumirse como punto de fusión.
- 20.

#### EJEMPLO 2

300 g del producto obtenido según el Ejemplo 1 se



hicieron reaccionar con 18 g de bisfenol en presencia de 0,45 g de antioxidante (polvo de Santowhite), de la manera siguiente: se depositaron en el reactor 300 g del producto de condensación de bisfenol y epiclorohidrina y se elevó la temperatura hasta 135-140°C mientras se hacía pasar una ligera corriente de nitrógeno y se agitaba.

5.

Luego se añadió el antioxidante y se mezcló rápidamente el bisfenol. Transcurrido un período de una hora, se elevó la temperatura hasta unos 170°C y a continuación se la mantuvo a este nivel hasta el final de la reacción, indicado por la viscosidad constante del producto.

10.

El producto resultante presentó las propiedades siguientes:

Aspecto: límpido

15.

Viscosidad Gardner en solución al 40% en butilcarbirol: 0<sup>+</sup>

Color Gardner : 3<sup>+</sup>

Punto de fusión : 71-75

Equivalente epóxido : 778.

### EJEMPLO 3

20.

En las condiciones del Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 300 g del producto obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 con 18 g de bisfenol, en presencia de 0,45 g de antioxidante y 0,06 g de bencildimetilamina. Esta última se



añadió después de cargar el bisfenol y mientras se elevaba la temperatura hasta 170°C.

El producto de la reacción presentó las propiedades siguientes:

5. Aspecto: límpido ..
- Viscosidad Gardner en solución al 40% en carbitol: L-
- Color Gardner : 3-
- Punto de fusión : 68-73
- Equivalente epoxídico : 752-754.

10. EJEMPLO 4

En las condiciones del Ejemplo 3 se hicieron reaccionar 300 g del producto obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 con 18 g de bisfenol, en presencia de 0,45 g de antioxidante y 0,09 g de bencildimetilamina.

15. El producto de la reacción presentó las propiedades siguientes:  
Aspecto : límpido  
Viscosidad Gardner en solución al 40% en butilcarbitol: L-  
Color Gardner : 3-
20. Punto de fusión : 70-74°C  
Equivalente epoxídico: 768.



EJEMPLO 5

En las condiciones del Ejemplo 3, se hicieron reaccionar con 14 g de bisfenol 300 g del producto obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, en presencia de 0,45 g de antioxidante y 0,04 g de bencildimetilamina.

5.

El producto de la reacción presentó las propiedades siguientes:

Aspecto : límpido

Viscosidad Gardner en solución al 40% en butilcarbitol: M+

10. Color Gardner : 1

Punto de fusión : 67-73

Equivalente epoxídico : 713+

EJEMPLO 6

Se esterificaron con 375 g de ácidos grasos procedentes de semillas de ricino deshidratadas 250 g de resina epóxida obtenida tal como se ha descrito en el Ejemplo 2, en presencia de 0,6 g de trifenilfosfito o 17 g de xileno.

15.

Los ácidos grasos de semillas de ricino deshidratadas y el trimetilfosfito se depositaron en el reactor y se calentaron en una corriente de nitrógeno a 110-120°C.

20.

La resina epóxida se añadió al cabo de una hora, mientras se mantenía la temperatura indicada antes.

Se añadió el xileno y al cabo de 1  $\frac{1}{2}$  horas aproximadamente se elevó la temperatura a 240-250°C:



En diversos intervalos se determinaron los índices de acidez y de viscosidad de muestras al 50% en xileno, tomando como tiempo cero el momento en que la temperatura alcanza el nivel máximo (entre 240 y 250°C).

5. El índice de acidez se expresó como mg de KOH por 1 g de sustancia, y la viscosidad de la solución al 50% en xileno se expresó en cps. a 25°C.

Al cabo de 3 horas se determinaron las propiedades siguientes:

10. índice de acidez : 2,5  
viscosidad : 2,200.

En este punto se interrumpió la reacción por la dificultad de actuar a causa de la viscosidad excesiva.

#### EJEMPLO 7

15. Se esterificaron 250 g de resina epóxida obtenida tal como se ha descrito en el Ejemplo 3, procediendo exactamente de acuerdo con el Ejemplo 6 y manteniendo también sin alteración las cantidades de los reactivos.

Los resultados fueron:

20. al cabo de 3 horas : índice de acidez, 1,9  
viscosidad, 500  
al cabo de 5 horas : índice de acidez, 0,8  
viscosidad, 800



EJEMPLO 8

Procediendo exactamenye tal como se ha descrito en el Ejemplo 6 y manteniendo igualmente sin alterar las cantidades de los reactivos, se esterificaron 250 g de resina epóxida obtenida tal como se ha descrito en el Ejemplo 4. Se obtuvieron los resultados siguientes:

|     |                     |                   |     |
|-----|---------------------|-------------------|-----|
| 5.  | al cabo de 3 horas: | índice de acidez, | 1,3 |
|     |                     | viscosidad,       | 370 |
|     | al cabo de 5 horas: | índice de acidez, | 0,4 |
| 10. |                     | viscosidad,       | 470 |

EJEMPLO 9

Procediendo exactamente tal como se ha descrito en el Ejemplo 6 y manteniendo igualmente inalteradas las cantidades de los reactivos, se esterificaron 250 g de la resina epóxida obtenida tal como se ha descrito en el Ejemplo 5. Al cabo de 3 horas se comprobaron las propiedades siguientes:

|                   |        |
|-------------------|--------|
| índice de acidez: | 2,4    |
| viscosidad :      | 1,000. |

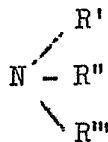


### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente N° de depósito de Milan 18436 del 28 Mayo 1966:

1. Un método para preparar ésteres epóxidos, caracterizado por hacerse reaccionar una resina epóxida con un ácido graso en presencia de una amina terciaria de la fórmula

10.



15. donde R' y R'' son grupos alquílicos, mientras que R''' es un grupo alcarílico.

2. Un método como se define en la reivindicación 1, caracterizado por emplearse bencildimetilamina en calidad de amina terciaria.

20. 3. Un método como se define en las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en que la amina se usa en cantidad de 0,01 a



1967

0,12% en peso respecto a la resina epóxida.

4. Un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la temperatura de esterificación abarca de 240 a 260°C.

5. 5. Un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la resina epóxida se obtiene por síntesis en un procedimiento de dos etapas, mediante reacción de un difenol y una halohidrina en presencia de un hidróxido de metal alcalino.

10. 6. Un método como se define en la reivindicación 5, caracterizado por emplearse hisfenol en calidad de difenol.

7. Un método como se define en la reivindicación 5, caracterizado por emplearse epiclorohidrina en calidad de halohidrina.

15. 8. Un método como se define en la reivindicación 5, caracterizado por emplearse hidróxido sódico en calidad de hidróxido de metal alcalino.

20. 9. Un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la amina terciaria se añade durante la formación del compuesto hidroxiepoxídico,

10. Un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que la amina terciaria se añade durante la esterificación.

= 15 =



5 MAY. 1967

11. Un método para preparar ésteres epóxidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Mayo de 1967

p.a.

JAIME ISENN  
P. A.

Firmado: LUIS REY PADILLA