

401163

Case 3-7427+



401163

Int. Cl.:	C07D

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ETHERES POLIGLICIDILICOS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

- 0 - 0 - 0 -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los fenoles polinucleares, como el bisfenol A y las novalacas, son los productos intermediarios que más se emplean para las resinas epoxídicas, hoy usuales en la técnica. Compuestos carbonílicos, por ejemplo acetona, ciclohexanona, formaldehído, glioxal o acroleína, sirven para la ligadura de fenoles con conservación del grupo hidroxílico. Mediante eterificación de este grupo con epiclorohidrina en presencia de lejía de sosa cáustica se originan las citadas resinas sintéticas. Estas no manifiestan siempre en ciertos usos, después de su endurecimiento, propiedades satisfacto-

5.

10.

401163



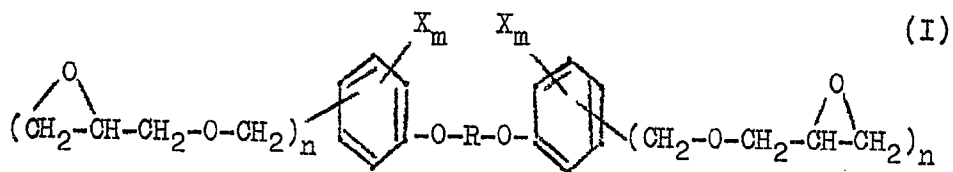
572

rias; en particular, en forma de revestimientos y estratificaciones, que están expuestos a intensas fuerzas mecánicas y a productos químicos, suelen mostrarse demasiado poco resistentes.

- 5. Para las resinas epoxídicas líquidas a base de bisfenol A la industria de las elaboraciones exige un grado de pureza cada vez más alto y una viscosidad cada vez mas baja. Esto ha conducido a que las resinas que hoy se ofrecen tengan muchas veces un contenido elevadísimo de éter diglicídílico monómero de bisfenol A y por lo tanto tiendan a la cristalización cuando se las guarda a temperatura baja y/o se estimula la cristalización por adición de materias de relleno, pigmentos, etc. Actualmente se busca disminuir la tendencia de la resina a la cristalización mediante adiciones apropiadas. De una adición para inhibir la cristalización se exige que impida con seguridad la cristalización de la resina, pero dejando intactas en todo lo posible las otras propiedades de la resina.
- 10.
- 15.

- 20. Sorprendentemente, determinadas resinas epoxídicas que contienen con grupos glicidiloximetílicos grupos fenólicos eterificados presenta esta cualidad y al mismo tiempo conducen a productos de propiedades mecánicas mejores; por otra parte, son también más resistentes en el aspecto químico.

- 25. Objeto del invento que aquí se expone son pues nuevas resinas epoxídicas de la fórmula



30.



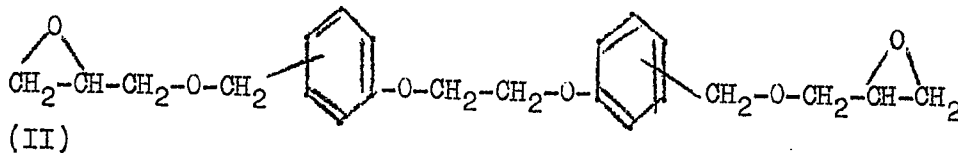
401163

en la que

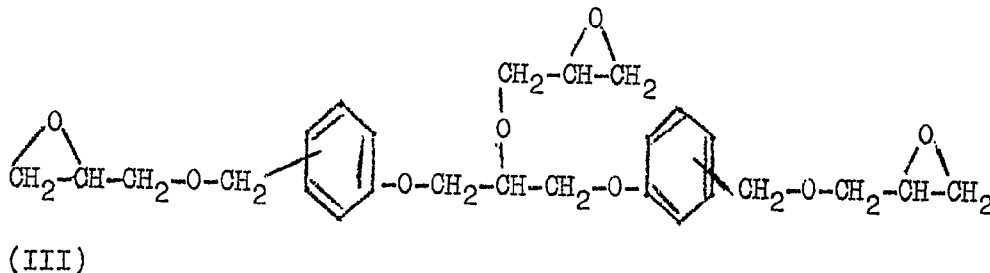
- 5. R significa un grupo alquilénico o alquénílico cuya masa importa a lo sumo 2000 unidades de peso atómico, que está interrumpido por núcleos bencénicos y átomos de oxígeno y que puede llevar substituyentes halogenados u oxigenados;
- X representa un grupo alquílico con 12 átomos de carbono a lo sumo, cloro o bromo;
- m representa 0, 1 ó 2;
- 10. y
- n representa 1, 2 ó 3.

Los compuestos de la fórmula (I) son resinas viscosas, líquidas o sólidas con punto de fusión bajo, de color amarillo hasta pardo. Resulta favorable para su elaboración la escasa tendencia a cristalizar que las distingue.

Se prefieren los compuestos de la fórmula (I) en que R significa un grupo alquilénico o alquénílico con 2 a 6 átomos de carbono, el grupo 2-glicidiloxi-propilénico-1,² o el grupo de bisfenol A, m representa 0 y n representa 1, 2 ó 3. Ejemplos de los nuevos compuestos son:



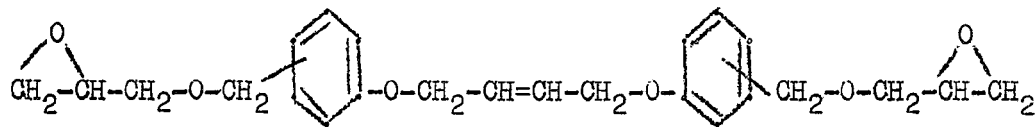
25.



401163

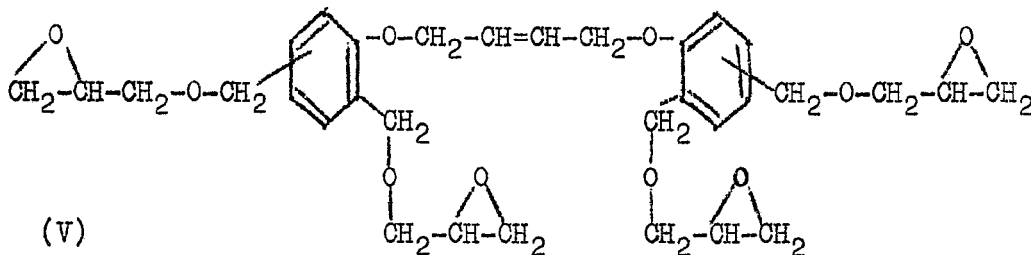


1372



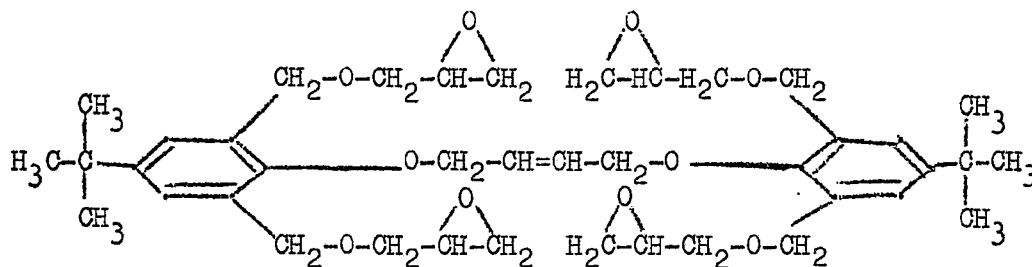
(IV)

5.



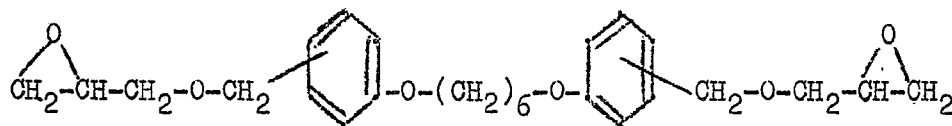
(V)

10.



15.

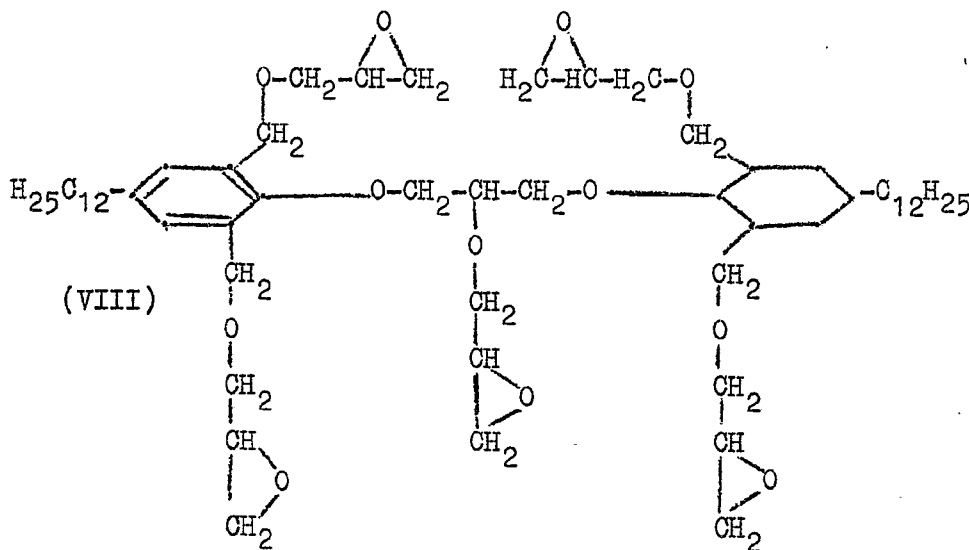
(VI)



20.

(VII)

25.

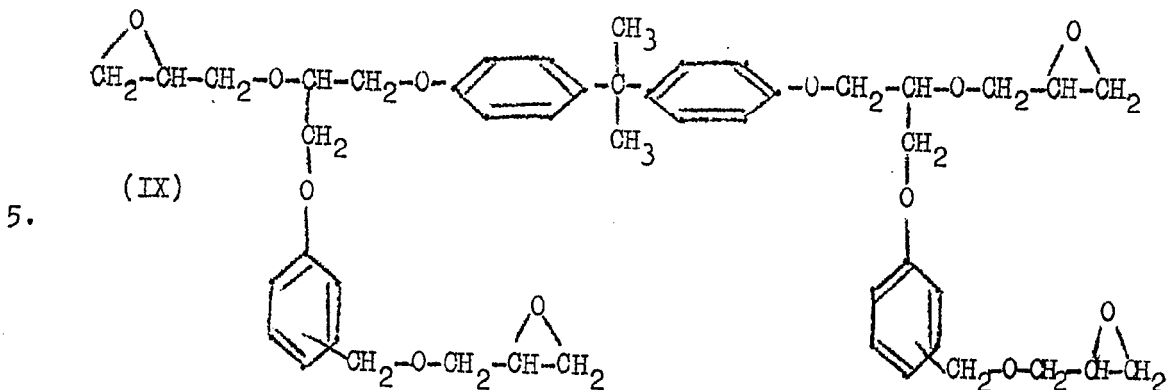


(VIII)

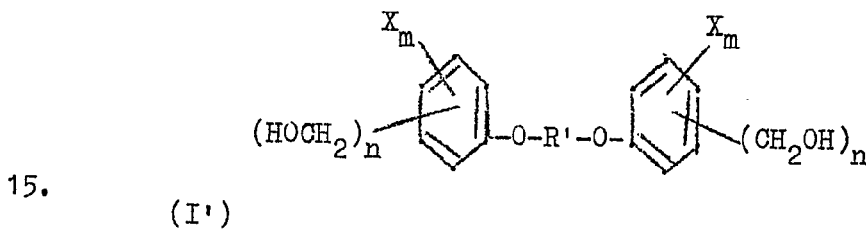
30.



401163



10. Los nuevos compuestos se preparan según este invento haciendo reaccionar compuestos de la fórmula (I')



en la que el grupo

20. R' presenta el significado de R en la fórmula (I) o representa un grupo convertible en R por glicidilación con epihalogenhidrina y desdoblamiento de haluro de hidrógeno,

mientras que

X, m y n tienen el mismo significado que en la fórmula (I),

25. con epihalogenhidrina y desdoblamiento de haluro de hidrógeno. De preferencia se utilizan de 2 a 5 moles de epiclorohidrina por grupo hidroxílico. La glicidilación se realiza con ventaja con eliminación azeotrópica del agua en presencia de un aceptor de HCl, eventualmente en presencia de un catalizador. A título de catalizadores son aptos los haluros de amonio

30. cuaternarios, como, por ejemplo el cloruro de tetrametilamo-

401163



nio, el bromuro de tetraetilamonio o el cloruro de bencil-trimetilamonio.

- En calidad de aceptor de HCl sirve el hidróxido alcalino (lo más sencillo, NaOH) en cantidad equivalente o en ligero exceso (5 a 20 %). Los excesos mayores conducen a la saponificación de la epiclorohidrina y a la impurificación del producto de la reacción por poliglicerina. Para mayor conveniencia, la lejía de sosa cáustica se añade en forma de solución acuosa concentrada durante la deshidratación aco-
5. trópica, bajo presión reducida; de esta manera se excluye constantemente de la mezcla reaccional el agua que sirve de disolvente para el NaOH y la que se forma durante la reacción. La sal común formada durante la reacción se excluye por lavado o por centrifugación, y la epiclorohidrina sobrante se destila, eventualmente en vacío.
- 10.
- 15.

- Los compuestos de partida de la fórmula (I) pueden obtenerse haciendo reaccionar en medio alcalino un fenol con 1 a 3 moles de formaldehído, tan conservadoramente que se evite en lo posible la formación de productos de policondensación. Los hidroximetilfenolatos sódicos obtenidos o sus mezclas resultantes se hacen reaccionar con un compuesto dihalogenado orgánico que corresponda al radical R de la definición que se ha expuesto antes. En ocasiones el radical R puede formarse primeramente in situ, a partir de productos
20. previos; como radicales R entran también en cuenta los epóxidos, y en particular la epiclorohidrina. Los fenoles utilizables en este procedimiento deben tener a lo menos una posición orto o para libre; son ventajosas 2 posiciones insubstituidas libres (2,4 : 2,6) o incluso 3 posiciones insubstituidas libres (2, 4, 6). Ejemplos de fenoles utilizables son :
- 25.
- 30.

401163 25



fenol, m-cresol, p-tercibutilfenol, nonilfenol, dodecilfenol, 2-clorofenol y 2,4-dibromofenol. El formaldehido se emplea convenientemente en forma de una solución acuosa al 30 o 37 %.

5. En concepto de hidróxido alcalino se emplea como lo mejor hidróxido sódico en solución acuosa concentrada. Para la formación del hidroximetilfenol basta en principio tal cantidad que pueda ajustarse el pH por lo menos a 8. En cambio, para la reacción consecutiva del hidroximetilfenol con el compuesto dihalogenado se necesita una cantidad equivalente de NaOH. Por lo tanto, lo más sencillo es emplear ésta ya durante la yuxtaposición de formaldehido. Esta reacción se efectúa de la mejor manera en el intervalo de temperatura de 20 a 100° C, y preferentemente a 60° C. Siempre que no se llegue a una hidroximetilación completa, se obtienen por lo general mezclas de compuestos hidroximetílicos que son isómeros de posición.
- 10.
- 15.

- Ejemplos de reactivos apropiados para pontear los hidroximetilfenoles son el 1,2-dibromoetano, el 1,6-dicloro-n-hexano, el 1,4-diclorobuteno-2, el alfa, alfa'-dicloro-p- o -m-xileno, el éter alfa, alfa'-2,3,5,6-hexacloro-p- o -m-xilen-2,2'-dicloro-dietílico, el éter etilenglicol-di-2-cloroetílico, los óxidos de polietileno o polipropileno alfa, omega-Cl- o -Br-terminados, la glicerino-1,3-diclorohidrina y la epiclorohidrina.
- 20.
- 25.

Para la estructuración in situ del radical R son aptos sobre todo los fenoles divalentes, como la resorcina el bisfenol A y su derivado tetrabromado, en combinación con epiclorohidrina.

30. Dichos compuestos dihalogenados pueden con frecuencia

401163



cia hacerse reaccionar con soluciones acuosas de los fenolatos sódicos de hidroximetilo. En muchos casos son preferibles, por motivos de solubilidad, disolventes orgánicos (por ejemplo, isopropanol o butanol).

5. Los compuestos de la fórmula (I) preparados por el procedimiento de este invento pueden llevarse al estado insoluble e infusible con endurecedores corrientes (por ejemplo, con anhídridos de ácido carboxílico), con compuestos provistos de varios átomos de hidrógeno móviles (como poliaminas y politioles) y con ácidos polibásicos, eventualmente aportando calor. También los catalizadores de polimerización aniónicos (por ejemplo, BF_3 y sus complejos) o cationicos (por ejemplo, aminas terciarias) son aptos para producir y acelerar el endurecimiento. Frente a la mayoría de dichos endurecedores, los compuestos de este invento se manifiestan más reactivos que los epóxidos que son éteres glicidílicos de fenoles polivalentes (resorcina, bisfenol A, novolacas). Su mayor reactividad, unida a la buena flexibilidad, los hace especialmente idóneos como resinas para lacas, resinas de colada, resinas de inmersión y resinas de impregnación. A causa de su alta funcionalidad, puede conseguirse después del endurecimiento elevada densidad de reticulación. Por ejemplo, con poliaminas alifáticas o cicloalifáticas pueden crearse estratificaciones y revestimientos de excelente resistencia a los productos químicos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La polivalencia de muchas de las resinas epoxídicas de este invento permite también el endurecimientos empleando solamente endurecedores bifuncionales. Ejemplos de endurecedores de este tipo son las monoaminas alifáticas primarias (como la butilamina, la bencilamina o la anilina)

30.

401163



y los compuestos con dos grupos mercápticos (como el etanditiol o el éter 2,2'-dimercaptodietílico). Los compuestos de esta índole dan, con el éter diglicidílico de bisfenol A por ejemplo, únicamente poliaductos solubles y fusibles.

5.

A las resinas epoxídicas se les puede añadir los suplementos usuales, como diluentes activos para rebajar la viscosidad, extensores, cargas de relleno y de refuerzo y asimismo pigmentos, colorantes, plastificantes, deslizantes o reguladores de la fluencia, tixotropantes y materias ignífugas. El invento aquí expuesto atañe pues también a mezclas endurecibles para preparar cuerpos moldeados que contienen los éteres poliglicidílicos de la fórmula (I) conformes a este invento y endurecedores para las resinas epoxídicas, así como, eventualmente, otros epóxidos y suplementos del tipo que se ha indicado antes.

10.

15.

Especialmente para el uso en el campo de los barnices, los nuevos éteres poliglicidílicos pueden además esterificarse de manera conocida, total o parcialmente, con ácidos carboxílicos, como en particular ácidos grasos insaturados superiores. Asimismo es posible añadir a tales formulaciones de resina para barnices otras resinas sintéticas endurecibles; por ejemplo, fenoplastos o aminoplastos.

20.

25.

La preparación de las mezclas endurecibles de este invento puede efectuarse de la manera ordinaria valiéndose de equipos mezcladores conocidos (agitadores, amasado-

30.

401163



ras, calandrias, etc).

- Las mezclas de resinas epoxídicas endurecibles conformes a este invento hallan aplicación sobre todo en los campos de la protección de las superficies, de la electrotecnia, de los procedimientos de laminación y de la edificación. Se las puede emplear en formulación acomodada en cada caso a la finalidad especial de empleo, sin rellenos o con rellenos, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como pinturas, barnices, polvos de sinterización (polveros de turbulencia), masas para prensa, formulaciones para fundición inyectada, resinas de inmersión, resinas para colada, resinas de impregnación, aglutinantes y adhesivos, resinas para herramientas, resinas para laminación, masas para guarnición y espatulación, masas para el recubrimiento del suelo y aglomerantes para los agregados minerales. Se prefiere su empleo para la protección de las superficies y como resinas para colada.

- En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Los volúmenes y las partes en peso se refieren entre sí como el mililitro y el gramo.

Ejemplo 1

Resina epoxídica según la fórmula (III)

- Se mezclan 188 partes de fenol con 210 partes de solución acuosa de formaldehido al 30 % y, agitando, se ins-tilan 84 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. Tan pronto como la temperatura de la mezcla reaccional alcanza los 50° C, se la mantiene a este nivel mediante refrigeración externa. Dos horas después de terminarse la adición de

401163



5. lejía de sosa cáustica se calienta a 90°C y se instilan 102 partes de epíclorohidrina. En virtud de una ligera reacción exotérmica. La mezcla reaccional empieza a hervir y se enturbia. Se la deja hervir débilmente por una hora, con refrigeración por reflujo y con agitación.

10. Luego se añaden 1387 partes más de epíclorohidrina y se destila pasando por un separador de agua, el cual permite la segregación de la fase específicamente más ligera (agua) y la reciclización de la fase más pesada (epíclorohidrina). Durante la deshidratación azeotrópica se va reduciendo progresivamente la presión hasta que se establece una temperatura de ebullición de 55°C. Se separan 90 partes de agua y, con destilación azeotrópica constante, a 50-55°C, se instilan 15 partes de solución acuosa de cloruro de tetrametilamonio y 264 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% al final de la adición de lejía de sosa cáustica se deshidrata la mezcla por completo (segregación total de agua: 420 volúmenes de agua), se excluye por filtración la sal común precipitada y se lava la solución reaccional con 100 volúmenes de una solución acuosa que contiene 10 % de fosfato monosódico. A continuación se destila la epíclorohidrina sobrante en un evaporador giratorio, a 120° C y 15 Torr, y se filtra en "Cellite" la resina que queda, todavía caliente, para clarificarla. Se obtienen, con rendimiento cuantitativo, 478 partes de una resina de color amarillo pálido y viscosidad mediana, que tiene los datos característicos siguientes:

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
20. Contenido de epóxido (equivalentes por kg)	5,74	6,36
30. Contenido de cloro (%)	1,0	0

401163



1372

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
Contenido de cloro saponificable (%) -	0,056	0
Peso molecular medio	526	472
Viscosidad a 25° (cP)	8000	-
5. Índice cromático según Gardner y Holdt	4	-

Esta resina es apta especialmente como resina de colada no cristalizante y resina base para piezas de moldeo no cristalizante y además para la preparación de estratificaciones resistentes al ataque químico.

10.

Ejemplo 2

Resina epoxídica según la fórmula (IV)

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo anterior se hacen reaccionar a 50° C, durante 2 horas, 940 partes de fenol, 1100 partes de solución acuosa de formaldehído al 30 % y 800 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %. Luego, a 60° C, agitando y con refrigeración externa, se instilan 625 partes de 1,4-diclorobuteno-2 y se deja proseguir la reacción a dicha temperatura por 2 horas. Después del enfriamiento se obtiene un sistema trifásico: fase oleosa, fase acuosa y papilla salina. Se extraen por dos veces las fases inferiores, con 925 partes de epiclorohidrina cada vez, y se juntan con la fase oleosa, a la cual se añaden 2775 partes más de epiclorohidrina.

20.

Se deshidrata la solución por destilación aceotrópica pasando por un receptáculo separador de fases, con presión reducida y a temperatura de ebullición de 55° C, se instilan 50 partes de una solución acuosa de cloruro de tetrametilamonio al 50% y luego 880 partes de una lejía acuosa de sosa cáustica al 50 % y finalizada la adición de la lejía se prosigue la destilación aceotrópica hasta deshidra

25.

30.

401163

25



tación completa. Luego se refrigera hasta la temperatura del ambiente, se filtra para separar la sal común precipitada y se lava con 200 partes de una solución al 100 % de fosfato monosódico en agua. Después de destilar la epiclo-
5. rohidrina a 120° C / 15 Torr en el evaporador giratorio, quedan 1640 partes (79,6 % de la teoría) de una resina de color pardorrojizo y muy viscosa, con los datos característicos siguientes :

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
10. Contenido de epóxido (equivalentes por kg)	4,62	4,85
Contenido de cloro (%)	1,09	0
Contenido de cloro saponificable(%)	0,06	0
Peso molecular medio	432	412
15. Viscosidad a 25° C (cP)	172000	-
Indice cromático según Gardner y Holdt	12	-

Esta resina puede emplearse de la manera que se ha indicado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

20. Resina epoxídica según la fórmula (V)

Se procede igual que en el Ejemplo 2, pero en lugar de 1100 partes de solución acuosa de formaldehído al 30 % se hacen reaccionar 2000 partes de esta solución con 940 partes de fenol y 800 partes de lejía acuosa de sosa
25. cáustica al 50 %.

Después de la reacción con diclorobuteno y con epiclo-
rohidrina se obtienen 2295 partes (78,6 % de la teoría) de una resina amarilla y viscosa, de las características siguientes :

30.

401163



	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
Contenido de epóxido (equivalentes por kg)	6,06	6,85
Contenido de cloro (%)	1,1	0
5. Contenido de cloro saponificable (%)	0,08	0
Peso molecular medio	613	584
Viscosidad a 25° C	16400 cP	-
Indice cromático según Gardner y Holdt	5	

10. Esta resina puede emplearse tal como se ha indicado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

Resina epoxídica según la fórmula (VI)

15. Se disuelven 300 partes de hidróxido sódico sólido en 5960 partes de agua y, agitando, se añaden 1125 partes de 4-tercibutilfenol. Se instilan en el curso de una hora 1237,5 partes de una solución acuosa de formaldehído al 37 %, a 55-60° C, y se deja proseguir la reacción a 60° C durante una hora. En este período de tiempo el color cambia del pardoamarillento del principio, pasando por el anaranjado, al verde amarillento.

20. Se instilan 468,75 partes de 1,4-diclorobuteno-2 en el curso de 45 minutos y a 60° C y se deja proseguir la reacción a esta temperatura por 6 horas, con lo que se forman grandes cantidades de producto intermediario cristalizado. Se enfría hasta la temperatura del ambiente, se separan los cristales en la centrifugadora se lavan bien con agua y se secan a 70° C en vacío. Se obtienen 1765 partes (99,7 % de la teoría) del compuesto tetrametilóllico, con punto de fusión de 170-171° C.

30. 118,5 partes de este producto intermediario se

401163



- disuelven a temperatura de ebullición en 925 partes de epíclorohidrina, se añaden 10 partes de una solución acuosa al 50 % de cloruro de tetrametilamonio y se rebaja gradualmente la presión hasta que se establece una temperatura de ebullición de 80° C. Mientras se separa el agua azeotrópicamente, se instilan 88 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %, se deshidrata bien la mezcla reaccional, se filtra, se lava con solución de NaH_2PO_4 y se descarga la epíclorohidrina sobrante en el evaporador giratorio, a 120°C y 15 Torr. Se obtienen, con rendimiento cuantitativo 174 partes de una resina límpida, de color rojo oscuro y muy viscosa, que tiene las características siguientes

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>	
15.	Contenido de epóxido(Equivalentes por kg)	4,53	5,74
	Contenido de cloro (%)	1,98	0
	Contenido de cloro saponificable (%)	0,23	0
	Peso molecular medio	650	696
	Viscosidad a 25° C	144.000	-
20.	Indice cromático según Gardner y Holdt	14	-

Esta resina puede emplearse tal como se ha indicado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

Resina epoxídica según la fórmula (VII)

25. Se depositan previamente 376 partes de fenol y 440 partes de solución acuosa de formaldehído al 30% y se instilan 320 partes de lejía de sosa cáustica al 50%. Se deja subir la temperatura hasta 60° C y se condensa a esta temperatura durante 2 horas. Se añaden 310 partes de
- 30.

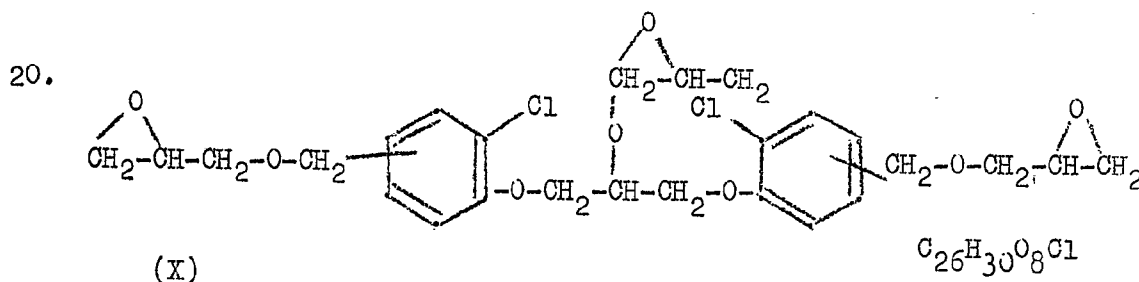
401163



- 1,6-diclorohexano y se calienta durante 20 horas a temperatura de ebullición. Luego se agregan 1850 partes de epiclo-
 rohidrina y se eliminan 550 partes de agua por destilación
 aceotrópica a 90-95° C. Se reduce gradualmente la presión
 hasta 120 Torr y se ajusta de este modo una temperatura de
 ebullición de 55-60°C. Continuando la destilación a través
 del receptáculo separador de fases, se instilan 20 partes de
 una solución acuosa al 50 % de cloruro de tetrametilamonio
 y luego 352 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%.
10. Después de la elaboración final como en los ejemplos ante-
 riores, se obtienen 177,1 partes de una resina con un conte-
 nido de epóxido de 3,11 equivalentes por kg. una viscosidad
 de 140 cP a 25° C y un índice cromático según Gardner y
 Holdt de 4.
15. Esta resina puede emplearse de la manera que se
 ha indicado en el Ejemplo 1

Ejemplo 6

Resina epoxídica según la fórmula (X) :



25. Se mezclan 257 partes de o-clorofenol con 210 par-
 tes de solución acuosa de formaldehido al 30 % y, agitando,
 se instilan 84 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al
 50 %. Tan pronto como la mezcla reaccional alcanza la tempe-
 ratura de 50° C., se mantiene esta temperatura mediante re-
 frigeración externa. Una hora después de terminarse la adi-
- 30.

401163



ción de la lejía de sosa cáustica se calienta rápidamente hasta 90° C y se instilan. 102 partes de epiclorohidrina. "

En virtud de una débil reacción exotérmica, la mezcla reaccional empieza a hervir. Una vez realizada la adición de

5. epiclorohidrina, se deja hervir la mezcla reaccional durante una hora todavía, débilmente, con agitación y con refrigeración por reflujo.

Se agregan luego 1387 partes más de epiclorohidrina y 15 partes de solución acuosa de cloruro de tetrametil-

10. amonio al 50 % y se destila pasando por un separador de agua, el cual permite la segregación de la fase específicamente más ligera (agua) y la reciclización de la fase más pesada (epiclorohidrina). Por reducción de la presión, se

establece para la deshidratación aceotrópica una temperatura de ebullición de 50-55° C. Al cabo de 30 minutos de destilación en circuito se separan 187 volúmenes de agua y, con

15. destilación aceotrópica continuada, a 50-55° C de temperatura de ebullición y en un período de 2 horas, se instilan 264 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. Terminada la adición de la lejía de sosa cáustica, se deshidrata

la mezcla por completo (separación total de agua: 367 volúmenes), se filtra para separar la sal precipitada y se lava la solución reaccional con 100 volúmenes de una solución acuosa al 10 %, de fosfato monosódico. Luego se excluye

20. la epiclorohidrina sobrante por destilación en un evaporador giratorio, a 120° C y 20 Torr, y se filtra en "Cellite" la resina que queda, todavía caliente, para clarificarla. Se obtienen 482 partes de una resina de color pardo

claro y viscosidad mediana, con las características siguientes :

25. Se obtienen 482 partes de una resina de color pardo claro y viscosidad mediana, con las características siguientes :

Se obtienen 482 partes de una resina de color pardo claro y viscosidad mediana, con las características siguientes :

30. tes :



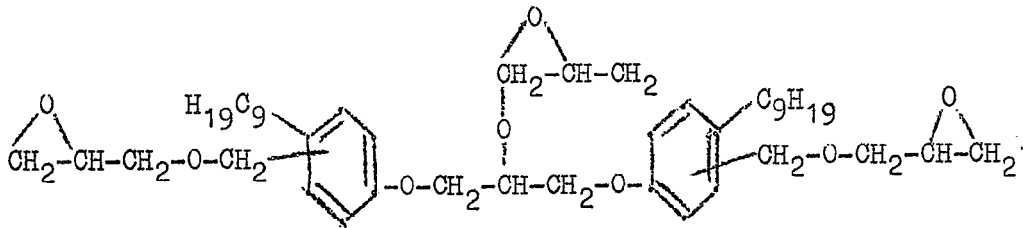
401163

	Hallado	Calculado
Contenido de epóxido (equivalentes por kg)	4,87	5,55
Contenido de cloro (%)	13,44	13,11
5. Contenido de cloro saponificable (%)	0,06	-
Viscosidad a 25° C (cP)	43,800	-
Indice cromático según Gardner y Holdt	7	-

Ejemplo 7

Resina epoxidica según la fórmula estructural (XI)

10.



15.

(XI)

C₄₄O₈H₆₈

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar a temperatura de 50° C 440 partes de nonilfenol, 210 partes de solución acuosa de formaldehído al 30% y 84 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. A continuación se mantiene la mezcla reaccional a 50° C durante 3 horas más, se aumenta la temperatura hasta 90° C y se instilan, apartando el baño calefactor, 102 partes de epíclorohidrina durante 1/4 de hora. Se deja luego hervir la mezcla reaccional débilmente durante 3/4 de hora todavía, con refrigeración por reflujo y agitando, y se añaden a la preparación otras 1387 partes de epíclorohidrina y 15 partes de una solución acuosa de cloruro de tetrametilamonio al 50 %.

30.



401163

Con una temperatura de ebullición de 50-55° C y destilación aceotrópica por medio de un separador de fases, se añaden, de la manera que se ha descrito detalladamente en los ejemplos anteriores, 264 partes de una lejía

5. acuosa de sosa cáustica al 50%. Después de deshidratación total, pudieron separarse 350 partes de agua.

Una elaboración final como la descrita en los ejemplos anteriores proporcionó 685 partes de resina de viscosidad mediana y con las características siguientes :

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
10. Contenido de epóxido (equivalentes por kg)	3,07	4,14
Contenido de cloro (%)	0,45	-
Contenido de cloro saponificable	0,12	-
15. Viscosidad a 25° C (cP)	38.000	-
Indice cromático según Gardner y Holdt.	5	-

Ejemplo 8

Resina epoxídica según la fórmula (IX)

20. A temperatura de 50° C se hacen reaccionar como en los ejemplos anteriores 188 partes de fenol, 210 partes de solución acuosa de formaldehído al 30% y 164 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. Luego se añaden a

la mezcla reaccional 228 partes de bisfenol A, se aumenta la temperatura hasta 90° C y se instilan en el curso de una hora, apartando el baño calefactor, 194 partes de epíclorohidrina. En virtud de débil reacción exotérmica la mezcla reaccional empieza a hervir y se va volviendo cada vez más espesa durante la fase de instilación, Se deja

25. proseguir la reacción a 90° C por una hora todavía, se añ

30.



401163

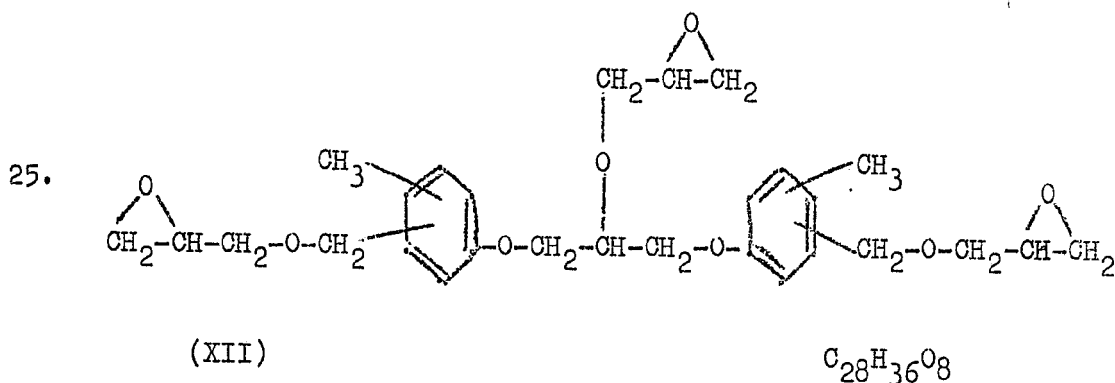
den 1850 partes más de epíclorohidrina y se excluye por destilación aceotrópica, a temperatura de ebullición de 50 a 55° C, el agua existente. Continuando la destilación por medio de un separador de fases, se instilan en las mismas

5. condiciones 20 partes de una solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio y luego 352 partes de una lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. Después de la elaboración final, efectuada como en los ejemplos anteriores, se obtienen 812 partes de una resina muy viscosa con las características siguientes :
- 10.

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
Contenido de epóxido (equivalentes por kg)	4,12	4,92
Contenido de cloro (%)	0,4	-
Cloro saponificable (%)	0,164	-
15. Viscosidad a 25° C (cP)	> 100.000	-
Peso molecular medio	871	-
Indice cromático según Gardner y Holdt	3	-

Ejemplo 9

20. Resina epoxídica correspondiente a la fórmula estructural (XII) :



- 30.



401163

- Se mezclan 530 partes de mezcla técnica de isómeros de cresol con 450 partes de solución acuosa al 30% de formaldehído. Agitando, se instilan 200 partes de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 % procediendo de modo que en
5. virtud de la refrigeración externa la temperatura de la mezcla reaccional no sobrepase los 50° C. Se continúa agitando la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente por una noche, se la calienta a continuación a 60° C y a esta temperatura se instilan 232 partes de epíclorohidrina.
10. Se mantiene la mezcla reaccional a 60° C y con agitación durante 2 horas todavía y luego se añaden otras 1525 partes de epíclorohidrina y 500 partes de agua (a 50-60°), se agita bien y se separa en un embudo separador la fase orgánica inferior. Después de añadir a esta 13,3 partes de una
15. solución acuosa de cloruro de tetrametilamonio al 50 % y una temperatura de ebullición de 50 a 55° C y con destilación aceotrópica por medio de un separador de fases, tal como se ha descrito detalladamente en los ejemplos anteriores, se le agregan 480 partes de una lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. Después de deshidratación total, pudieron separarse 360 partes de agua. Una elaboración final como la ya descrita varias veces dió 1017 partes de una resina espesa, de color pardo oscuro y con las características siguientes :

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
25. Contenido de epóxido (equivalentes por kg)	4,5	6,0
Contenido de cloro (%)	0,4	-
Contenido de cloro saponificable	0,14	-
Viscosidad a 25° C	262.000	-
30. Índice cromático (G + H)	13	-

401163



1972

ENSAYOS DE REVESTIMIENTO

Ejemplos del empleo A

- Se mezclan homogéneamente 100 partes de la resina epoxídica descrita en el Ejemplo 1 con 39 partes de un endurecedor constituido por un aducto, acelerado con fenol, de trimetilhexametilendiamina y una resina epoxídica líquida a base de bisfenol A y epiclorohidrina. Esta mezcla tiene a 25°C una viscosidad de 6000 centipoises aproximadamente. Los revestimientos con esta mezcla presentan, en aplicación de 160 a 180 micras de espesor de la película seca, color propio amarillo claro. Con este espesor de capa, a temperatura de 20°C y con 65 % de humedad relativa del aire necesitan alrededor de 4 horas para alcanzar el endurecimiento. Al cabo de 24 horas en estas condiciones la dureza pendular según Persoz es de 207", y al cabo de un mes se mide un índice de ahondamiento según Erichsen de 5 mm. Después de un mes de envejecimiento a 60°C, el índice Erichsen es todavía de 3 mm.

- Los índices de la prueba de impacto son, después de 1 mes de envejecimiento a 20°C y 1 mes de envejecimiento a 60°C, de 50 cm/kg. La prueba de flexión en mandril con el mandril de 15 mm presenta, a igualdad de tiempos de envejecimiento y de temperaturas de endurecimiento, un índice de 120 \times 2.

- Las películas aplicadas sobre esta base tienen al cabo de 10 días de endurecimiento a 20°C resistencia al agua caliente, a los ácidos inorgánicos diluïdos, a las soluciones acuosas neutras y alcalinas y a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

Ejemplo del empleo B

- Se mezclan homogéneamente 100 partes de la resina

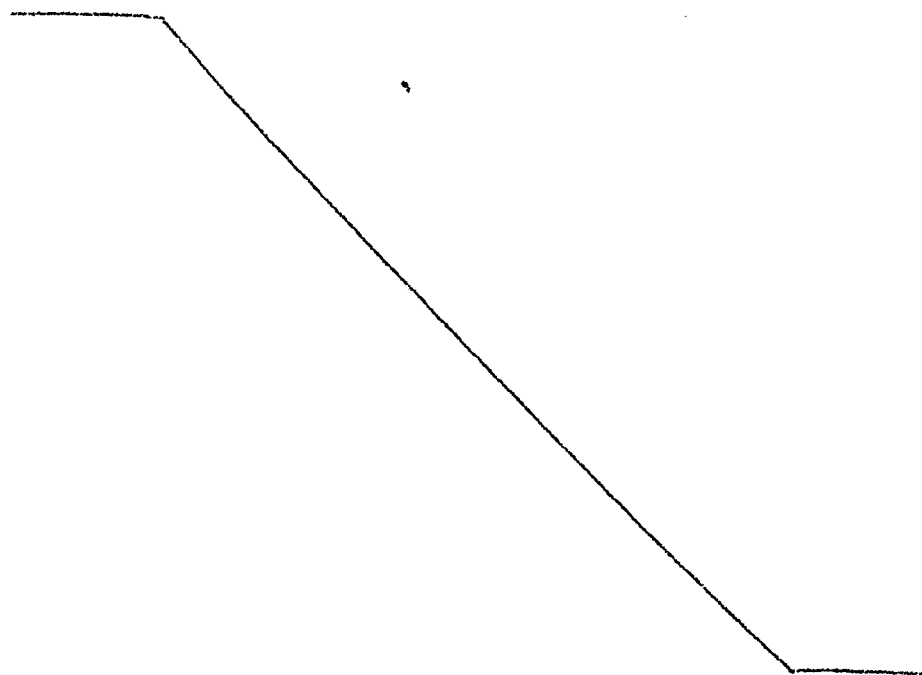
401163

25 MAR



- epoxídica descrita en el Ejemplo 6 con 33 partes del endurecedor HY 837, descrito en el Ejemplo A. La viscosidad de esta mezcla es a 20° C de unas 40.000 cP. Si se aplica esta mezcla en un espesor de 160 a 180 micras de película seca, necesita para el endurecimiento, a 20° C y con humedad relativa del aire de 65 %, unas 4 horas. En estas condiciones, al cabo de 24 horas la dureza pendular (Persoz) es de 165", y al cabo de un mes el índice de ahondamiento (Erichsen) es de 5 mm. Después de un mes de envejecimiento a 60° C, el índice Erichsen es de 1 mm todavía. Con la prueba del impacto se puede lograr, después del envejecimiento por 1 mes a 20° C y 1 mes a 60° C, un índice de 60 cm/kg.
- 5.
- 10.

- Una película aplicada sobre esta base tiene, después de 10 días de endurecimiento a 20° C, resistencia al agua caliente, a los ácidos inorgánicos diluïdos, a las soluciones acuosas neutras y alcalinas y a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos.
- 15.



401163 2

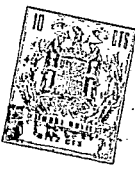


TABLA 1

Ensayos de colada

Los éteres metilolglícidílicos descritos se mezclan bien con las cantidades indicadas en esta tabla de anhídrido ftálico o respectivamente de un aducto de un mol de trietilentetramina y 2 moles de óxido de propileno. Las mezclas se cuelean en moldes de aluminio (de 10 x 44 x 133 mm) y se endurecen a 120°C o respectivamente 40°C. Las propiedades de las probetas pueden verse en la tabla.

Ejemplo de em-pleo N°	100 g de éter metilolglícidílico según el Ejemplo N°	g de endurecedor amí-nico por cada 100 g de éter metilolglícidílico	anhídrido ftálico por cada 100 g de éter metilolglícidílico	Resisten-cia a la flexión (VSM 77103) en kg/mm ²	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105) en cmkg/cm ²	Estabilidad me-cánica de la forma caliente según Martens DIN 53458, en °C	Absorción de agua al cabo de 1 hora a 100°C, %
C	1	11	74	13,4	4,8	80	0,60
D	2	17,4	57	13,3	9,1	57	2,1
E	3	18	67	6,4	4,8	45 fléxible	0,44 1,92
F	4	demasiado reactivo	57	17,0	6,9	62	0,48
G	6	18,4	60	13,8	6,8	47	3,30
H	7	11,8	40	15,2	9,3	111	0,24
I	8		52	10,5	3,0	92	0,5
K	9	19,6	66	15,7	7,9	61	1,06
				9,7	4,7	47	0,44
				7,2	3,25	40	1,36
				11,6	5,3	103	0,32
				10,7	3,6	90	0,32
					2,9	60	2,03

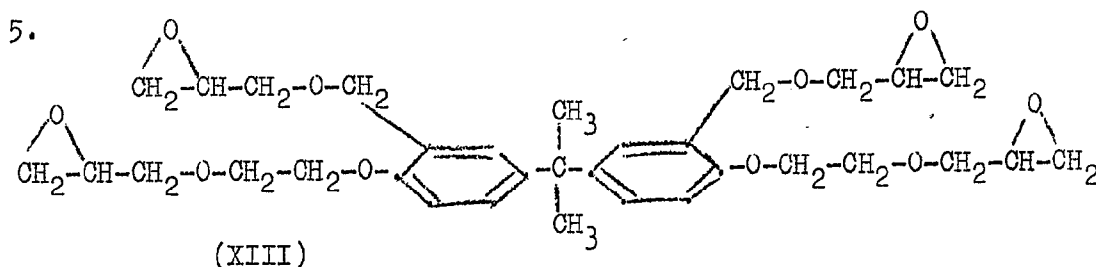
401163 25



PROPIEDADES INHIBIDORAS DE LA CRISTALIZACION

Ejemplos L y M

Se tratan en cada caso 40 partes de resina de la fórmula II y de la fórmula XIII



10.

con 60 partes de resina epoxídica líquida a base de bisfenol A (contenido de grupos epoxídicos: 5,4 equivalentes por kg.; viscosidad: 11500 cP a 25° C).

Las mezclas de resina L (con resina de la fórmula III) y M (con resina de la fórmula XIII) así preparadas se someten, en comparación con la resina de base sola, constituida por bisfenol A, líquida y no modificada, a las pruebas siguientes :

15. a) Determinación de la tendencia a la cristalización
20. (Véase la Tabla 2)

Para ello se diluyen con 10 g de éter butilglicídico 90 g de las resinas o las mezclas de resina en ensayo, se enfría la dilución hasta +10°C, se la ceba a esta temperatura con 1,5 g de éter diglicídico de bisfenol A, puro y cristalino, y se la guarda a la misma temperatura en un frasco de cuello ancho y tapa roscada. Luego se mide el tiempo hasta la solidificación completa de la muestra.

25. b) Endurecimiento con poliamina alifática
30. (Véase la tabla 3)

Se mezcla la resina en examen, a la temperatura



401163²⁵

- del ambiente, con la cantidad estequiométrica de trietilen-tramina. En una parte de esta mezcla se mide, como medida para la reactividad, el tiempo en que, en condiciones isotérmicas a 40°C, la viscosidad sube hasta 3000 cP (viscosímetro
5. Hoeppler de caída de bola). Este tiempo se designa como "duración de uso a 40°C". El resto de la mezcla se cuele en moldes metálicos precalentados a 40°C, para formar placas de 130 x 130 x 4 mm y varillas de ensayo de 120 x 15 x 10 mm, y luego se endurece la mezcla en estos moldes durante 24 horas, a 40°C. Después del enfriamiento, las placas y varillas de colada así preparadas se sacan de los moldes y se utilizan para formar probetas para la determinación de las propiedades que están compendiadas en la tabla que sigue.
- 10.

c) Endurecimiento con poliamina cicloalifática.-

15. La resina en examen se vuelve a mezclar a la temperatura del ambiente con la cantidad estequiométrica de la poliamina cicloalifática conocida con la designación de "Laromin C 260" (fabricante: BASF). Se procede luego tal como se ha descrito en a), pero después del endurecimiento a 40°C
20. se realiza todavía un endurecimiento ulterior a 100°C durante 6 horas.

d) Endurecimiento con anhídrido hexahidroftálico

(véase la tabla 5)

25. La resina en examen se calienta a unos 80°C, se combina con la cantidad estequiométrica de anhídrido hexahidroftálico y se le añade 1 parte de amina terciaria como acelerador del endurecimiento. En una parte de la mezcla se mide en condiciones isotérmicas el tiempo que transcurre hasta alcanzar la viscosidad de 1500 cP a 80°C (viscosímetro Hoeppler de caída de bola), o sea la duración de uso a 80°C.
- 30.

401163

25 MAR 1952



El resto se cuele, igual que se ha indicado antes, en moldes metálicos, pero en este caso se endurece la mezcla durante 4 horas a 80° C y a continuación durante 6 horas a 120° C.

5. Las propiedades de las coladas preparadas según b), c) y d) están compendiadas, junto con los resultados de las mediciones de la duración de uso, en las Tablas 2 a 5.

Según ello, a pesar de las grandes cantidades de suplemento añadidas, las propiedades están muy poco alteradas en comparación con la resina epoxídica no modificada. El resultado de la prueba de cristalización demuestra que las mezclas obtenidas con los epóxidos metilólicos preparados según este invento no pueden, en condiciones prácticas, ser ya llevados a la cristalización.

15.

TABLA 2

Resina o mezcla de resina	Resina epoxídica líquida de bisfenol A	L	M
Tiempo hasta la cristalización, en días	3 - 5	> 250	> 250

20.

TABLA 3

Endurecimiento con poliamina alifática

Resina o mezcla de resina	100 partes de resina epoxídica líquida de bisfenol A	100 partes de L	100 partes de M
Trietilentetramina	12,9 partes	13,5 part.	13,6 part.
Duración de uso a 40° C hasta las 3000 cP	20'	27'	19'
Endurecimiento	24h 40°	24h 40°	24h 40°
Resistencia a la flexión por impacto (cm kg/cm ²)	21,3	21,4	34,8

30.

401163



TABLA 3 (Cont.)

Resina o mezcla de resina	100 partes de resina epoxídica líquida de bisfenol A	100 partes de L	100 partes de M
5. Resistencia a la flexión (kg / mm ²)	14,8	14,3	13,6
Doblamiento (mm)	8,3	7,4	8,6
Martens DIN (° C)	65	63	64
Resistencia al cizallamiento por tracción sobre Anticorodal R (kg / mm ²)	0,21	0,48	0,36

10.

TABLA 4

Endurecimiento con poliamina cicloalifática

Resina o mezcla de resina	100 partes de resina epoxídica líquida de bisfenol A	100 partes de L	100 partes de M
15. Laromin C-260	31,8	33,0	36,0
Duración de uso a 40° C hasta las 3000 cP	1 h 01'	1 h 30'	49'
Endurecimiento	24 h 40° + 6 h 100°		
20. Resistencia a la flexión por impacto (cm kg / cm ²)	29,8	18,9	28,3
Resistencia a la flexión (kg / mm ²)	15,1	13,5	15,0
Doblamiento (mm)	11,1	9,4	11,2
Martens DIN (° C)	109	103	108

25.

TABLA 5

Endurecimiento con anhídrido hexahidroftálico

Resina o mezcla de resina	100 partes de resina epoxídica líquida de bisfenol A	100 partes de L	100 partes de M
30. Anhídrido hexahidroftálico (0,95 moles de anhídrido por epóxido)	77,5 partes	81 partes	82 partes



TABLA 5 (cont.)

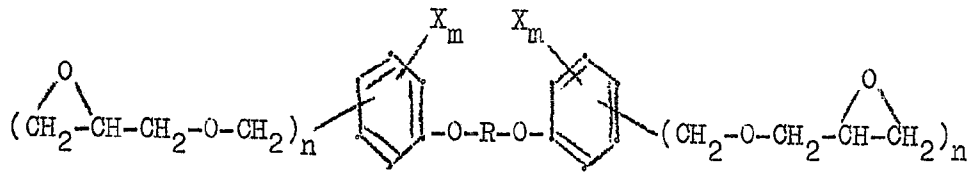
	Resina o mezcla de resina	100 partes de resina epoxídica líquida de bisfenol A	100 partes de L	100 partes de M
5.	Amina terciaria	1 parte	1 parte	1 parte
	Duración de uso a 80° hasta las 1500 cP	1h 23'	1h 10'	1h 45'
	Endurecimiento	4h 80° + 6h 120°		
	Resistencia a la flexión por impacto (cmkg/cm ²)	14,1	18,3	19,2
10.	Resistencia a la flexión (kg / mm ²)	15,1	15,0	15,8
	Doblamiento (mm)	9,1	7,2	7,4
	Martens DIN (°C)	118	104	112
	Absorción de agua al cabo de 4 días (temperatura ambiente) %	0,23	0,23	0,31
15.	Factor de pérdida tan δ > 1% por encima de	120°	105°	115°
	tan δ > 5% por encima de	132°	122°	131°
	E _r a 25° C	3,5	3,5	3,7
20.	Resistencia específica al peso, a 25° (Σ cm)	4 . 10 ¹⁶	9 . 10 ¹⁶	1.10 ¹⁷

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 4515/71 del 26 de marzo de 1971 y del 29 de febrero de 1972.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos éteres poliglicidílicos de la fórmula

401163 25



(I)

5.

en la que

R significa un grupo alquilénico o alquenalénico cuya masa importa a lo sumo 2000 unidades de peso atómico, que está interrumpido por núcleos bencénicos y átomos de oxígeno y que puede llevar sustituyentes halogenados u oxigenados;

10.

X representa un grupo alquílico con 12 átomos de carbono a lo sumo, cloro o bromo;

m representa 0, 1 ó 2;

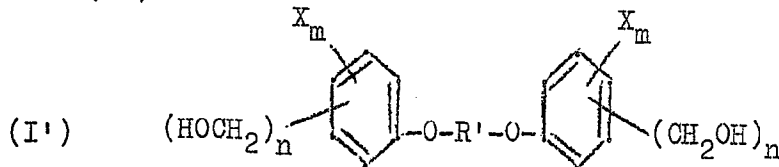
15.

y

n representa 1, 2 ó 3,

caracterizado por hacerse reaccionar compuestos de la fórmula (I')

20.



en la que el grupo

R' presenta el significado de R o denota un grupo convertible en R por glicidilación con epihalohidrina y desdoblamiento de haluro de hidrógeno,

25.

con epihalohidrina y desdoblarse haluro de hidrógeno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de un

30.

hidróxido de metal alcalino.

401163 25 MAR.



- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por excluirse de la mezcla reaccional, mediante destilación azeotrópica, el agua existente en la mezcla reaccional y la que se va formando en ella.
5. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por utilizarse de 2 a 5 moles de epíclorohidrina por grupo de OH del éter hidroximetilfenólico de la fórmula (I').
10. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por actuarse en presencia de un catalizador.
- 6.- Procedimiento para la preparación de nuevos éteres poliglicídicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 31 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 Marzo 1972

p.a.

JAIMESERN
Firma del titular de la patente