



405995

F. e. 24-4-75

Int. Cl. ² C07D, C08G

No. 405.995

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: THE DOW CHEMICAL COMPANY

Domicilio: 929 East Main Street, Midland, County of
Midland, MICHIGAN, Estados Unidos.

Enunciado: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN
PRODUCTO DE EPOXIDACION DE UN COMPUESTO
FENOLICO.

Prioridad: De la solicitud de patente estadounidense
No. 173.259 del 19 de Agosto de 1971.

TR

405995



1 Es conocida la reacción entre di-, tri- y tetra-
(hidroxifenil)alcanos con compuestos tales como epíclorhi-
drina para formar los correspondientes glicidil éteres. -
Estos se maduran entonces para producir resinas de las cua-
5 les cabe esperar que posean buenas propiedades en lo que -
se refiere a resistencia a la temperatura, propiedades que
son muy deseables.

Es bien conocida en este campo la conveniencia de
producir epóxidos a partir de tri- y tetra(hidroxifenil)-
10 alcanos, debido a la fácil disponibilidad de materiales de
partida tales como leucaurina.

El tris(4-hidroxifenil)metano, comunmente conocido
como leucaurina, ha sido preparado, por reducción de la -
aurina con polvo de cinc y ácido acético. Este compuesto,
15 o sus derivados sustituidos, pueden también prepararse por
condensación de fenoles con cetonas o aldehidos aromáticos.
Por ejemplo, puede prepararse tris(4-hidroxifenil)etano, -
por reacción entre fenol y 4-hidroxiacetofenona. Eligien-
do el fenol reactivo adecuado, pueden prepararse derivados
20 que contengan unos determinados sustituyentes en el anillo
fenólico a que da lugar dicho reactivo fenólico.

Dearborn y colaboradores (I.E.C. 45, nº 12) han -
producido epóxidos a partir de bi-, tri- y tetra-fenoles
en un proceso en el que el fenol, la epíclorhidrina (epi)
25 y el material cáustico se mezclan y calientan, de forma -
que se produce la condensación y la dehidrohalogenación -
en una sola operación.

Nosotros hemos determinado que el epóxido de leu-
caurina preparado de acuerdo con este método, tiene una -
30 funcionalidad epóxido de aproximadamente 2 y un comporta-



405995

1 miento relativamente pobre a alta temperatura (ver Ejemplo 7). Ver también la U.S.P. 2.857.362 y la 2.863.852 (Dearborn y colaboradores), que pertenecen a la investigación arriba mencionada.

5 La U.S.P. 2.965.611 (Schwarzer) muestra la epoxidación de tri- y tetra(hidroxifenil)alcanos, en la que no más de dos grupos epoxialcoxifenilo están sobre un carbono alquilénico.

10 El método de epoxidación de Schwarzer era similar al de Dearborn, excepto en que la mezcla fend-epi se calienta a reflujo antes de la adición del material cáustico acuoso. Sin embargo, preparó un epóxido sólo a partir de un tetrakis-compuesto.

15 La Patente Británica 875.811 (Neumann) prepara el tris-epoxi compuesto desarrollado por Schwarzer por un método similar al de Schwarzer, excepto en que se utiliza un material cáustico sólido en lugar de un material cáustico acuoso.

20 La presente invención proporciona poliglicidil éteres de tri(hidroxifenil)alcanos sustituidos o insustituidos con rendimiento y conversión próximos a los teóricos, un eficiente método para la preparación de dichos compuestos, sus mezclas con otros epoxi compuestos y sus correspondientes productos curados, sólo o en combinación con otros epóxidos.

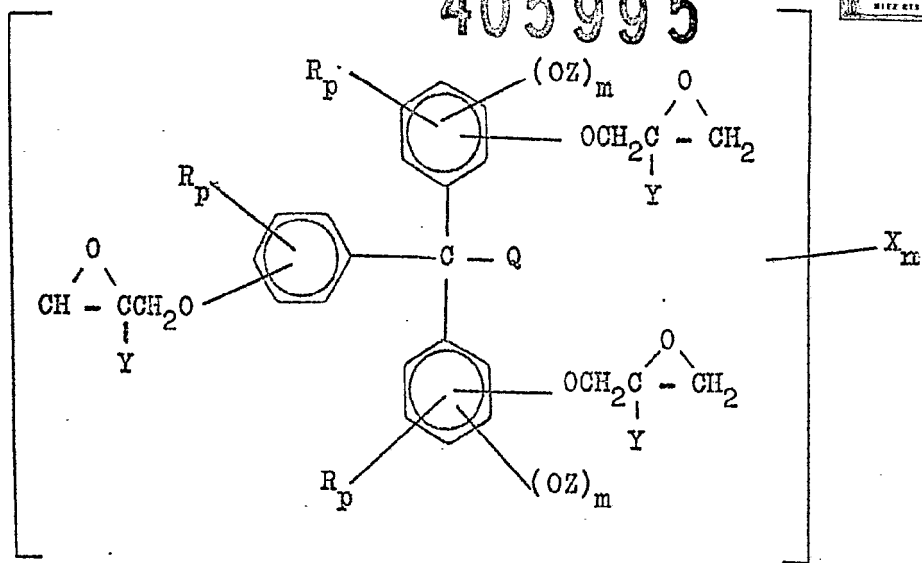
25 Los epóxidos de la presente invención, a partir de ahora designados de forma general como epóxidos de leucaurina, corresponden a la fórmula

405995

24 FEB 1957



1
5
10
15
20
25
30



donde Q es H o un grupo alquilo de hasta aproximadamente 10 átomos de carbono; cada R es independientemente un grupo alquilo de hasta aproximadamente 12 átomos de carbono, fenilo o un grupo cicloalquilo de 3 a aproximadamente 6 átomos de carbono; cada Y es independientemente H o -CH₃, cada Z es independientemente H o $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Y}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$; X es Cl, Br o NO; cada m es independientemente de 0 a 1; cada p es independientemente de 0 a 2; y n es de 0 a 6.

Los epóxidos de la presente invención son preparados según el siguiente procedimiento:

1. Un compuesto fenólico de tipo leucaurina, que corresponde a la fórmula arriba presentada (cuando los grupos epoxipropoxi y (OZ)_m se sustituyen por (OH)_m, donde m' es 1 ó 2, en los fenilos derivados del fenol y OH en el fenilo derivado del aldehído o cetona), se combina con por lo menos unos 5 moles por equivalente de OH, preferiblemente unos 10 moles por equivalente, de una epihalohidrina, en una vasija adecuada. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de acoplamiento, tal como cloruro de benciltrimetilamonio, calentando los reactivos a una tempe

405995



1 ratura entre aproximadamente 60° y 150°C., preferiblemente
a reflujo, durante un período de por lo menos unos 30 minu-
tos y preferiblemente alrededor de 1 hora.

5 2. al final de dicho período, se enfría la mezcla
hasta aproximadamente 35° a 70°C y se añade por lo menos -
aproximadamente un equivalente de material cáustico por -
equivalente de hidroxilo. Esta mezcla de reacción se agita
entonces por un período que oscila entre 0,5 y 3 horas.

10 El producto resultante de la reacción de epoxida-
ción, tiene una funcionalidad epóxido desde un mínimo de
aproximadamente 2,5 hasta aproximadamente 5, o como mínimo
70% de la teórica teniendo en cuenta el número de hidroxili-
15 los disponibles en el compuesto tri-fenólico de partida, -
cualquiera que sea su magnitud. Además, el producto es fun-
damentalmente producto de epoxidación, conteniendo sólamen-
te una pequeña cantidad de subproductos resinosos, como -
se pone de manifiesto por su Relación de Eficiencia de Epo-
xidación, que es de aproximadamente 23 a 81 para los produc-
tos de reacción de esta invención. La Relación de Eficiencia
20 de Epoxidación se define como la relación peso de producto
epoxi equivalente/funcionalidad epóxido media. Para esta -
evaluación, el peso de epoxi equivalente se calcula a par-
tir de los núcleos aromáticos epoxi sustituidos solamente
(es decir, en los que p y n son 0 y Q es H en la fórmula -
25 anterior). Esta Relación, por lo tanto, es una manera de -
evaluar (1), la eficiencia de conversión de hidroxilos a -
restos epoxi y (2), establecer el límite de formación de -
productos secundarios. Los productos son pues líquidos vis-
cosos o sólidos a temperatura ambiente, y muy fluidos a -
30 aproximadamente 50°C.

405995



1. Los epóxidos de leucaurina preparados de esta mane-
ra, pueden mezclarse, antes de ser curados, con otros epó-
xidos, con el fin de que resulte una mezcla con unas propie-
dades deseadas. Como ejemplos pueden incluirse diluyentes
5' reactivos monofuncionales, tales como fenil glicidil éter,
alil glicidil éter, butil glicidil éter, monóxido de ciclo-
hexeno y similares; óxidos de alquileo, tales como óxido -
de butileno, óxido de propileno, óxido de octileno, y simi-
lares. Son igualmente adecuados los epóxidos polifunciona-
10 les, tales como las epoxi novolacas, diglicidil éteres de -
dihidroxicompuestos sólidos y líquidos, dióxido de butadie-
no, diglicidil éter, dióxido de ciclopentadieno, dióxido -
de vinil ciclohexeno, bis(2,3-epoxíciclopentil)éter, ftala-
to de diglicidilo, diglicidil anilina, tris-epóxidos obte-
15 nidos a partir de aminofenoles y epi, y similares. Las mez-
clas de estos compuestos mencionados, son también adecuadas.
La U.S.P. 2.935.488 (Phillips y colaboradores, 1960), por -
ejemplo, describe ejemplos de mezclas de epóxidos que son -
adecuadas aquí. El epóxido de leucaurina, sólo o en combina-
20 ción con otras resinas, puede entonces curarse bajo las tí-
picas condiciones de curado, con catalizadores conocidos, -
tales como polialquilen amins y similares.

La utilidad de las resinas así producidas es similar
a la de otros epóxidos incluyendo, por ejemplo, modelado de
25 recipientes, encapsulación, revestimientos y espumas de alto
rendimiento, vaciado de piezas, revestimiento de alambres -
para alta temperatura, compuestos para calafateado, compues-
tos para fibras-resinas, laminados, adhesivos, compuestos -
para moldeo y similares.

30 Los compuestos fenólicos tipo leucaurina que son pre

405995



1 cursores de los epóxidos de la presente invención, se pre-
paran generalmente condensando un aldehido aromático o ce-
tona, tal como hidroxibenzaldehídos o hidroxialcanofenonas,
con un exceso, preferiblemente un gran exceso, de un fenol
5 sustituido o insustituido.

La mezcla reaccionante se agita, a menudo con ca-
lefacción y con introducción de un ácido fuerte, tal como
 SO_4H_2 , ClH o BrH , como catalizador. La reacción subsiguien-
te es exotérmica y cuando la producción de calor disminuye,
10 se establece la temperatura de reacción prefijada y se con-
tinúa hasta que la reacción llega a ser sustancialmente com-
pleta. El aislamiento del compuesto se lleva a cabo según -
técnicas y procedimientos convencionales.

Tal como se ha indicado en la fórmula anterior, los
15 tri(polihidroxifenil)alcanos que resultan aquí adecuados -
para la epoxidación, pueden ser sustituidos en los fenilos
derivados del fenol en cualquier posición, pudiendo conte-
ner sustituyentes tales como Cl , Br o NO_2 . Resultará claro
para aquellos entendidos en la materia, que la presencia
de ciertos sustituyentes, en especial los grupos que orien-
tan a meta-, puede tender a inhibir la condensación entre
fenoles y aldehidos o cetonas para dar materiales tipo leu-
caurina. En este caso, la condensación se realiza en primer
lugar, y el producto se sustituye a continuación. Son ejem-
20 plos la nitración y la halogenación. Sin embargo es aconse-
jable llevar a cabo dicha sustitución antes que la epoxida-
ción, debido a la vulnerabilidad a la apertura de los ani-
llos de oxirano, destruyéndose de esta forma su funcionalidad.
25

30 Mediante la utilización de un fenol sustituido, o

405995



1 mediante la condensación de la estructura de tres anillos,
seguida de introducción de los sustituyentes deseados, son
preparados convenientemente precursores tipo leucaurina con
una amplia variedad de sustituyentes en los anillos feníli-
5 cos. Estos compuestos pueden ser entonces fácilmente epoxi-
lados. Por ejemplo, se han obtenido buenos resultados cuan-
do se utiliza o-ciclohexilfenol, o-cresol, o-hexilfenol, -
2-metil-resorcinol, 4-dodecilresorcinol, p-cresol, p-terc-
butilfenol, o-fenilfenol, m-cresol, y similares.

10 El expóxico se forma entonces generalmente, provo-
cando primero una condensación entre un tri(hidroxifenil)al-
cano y una epihalohidrina en presencia de un catalizador de
la condensación y bajo las condiciones que se han estable-
cido anteriormente. Entre los catalizadores adecuados puede
15 incluirse, haluros de benciltrimetilamonio, tales como el -
cloruro; aminas terciarias, tales como bencildimetilamina,
trietilamina, N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina y simila-
res; N-metilmorfolina; haluros de trifenilfosfonio, tales
como yoduro, bromuro o cloruro; dietilfosfato de trifenil-
20 etilfosfonio y otras sales iónicas correspondientes entre
las que se incluyen, fosfonatos, acetatos, nitratos y simi-
lares. El catalizador preferido es cloruro de benciltrimi-
tilamonio (CBTMA).

25 Después de transcurrido un tiempo suficiente, para
asegurar el grado deseado de condensación de grupos epi a
los hidroxilos, la mezcla de reacción se enfría a tempera-
tura dentro del intervalo anteriormente especificado. Se -
procede entonces a la dehidrohalogenación utilizando una -
base tal como NaOH, NaOH en solución saturada de CO_3Na_2 , -
30 aluminato de sodio o similares. El NaOH 3N es adecuado, así

405995



1 como añadir NaOH del 30-50% lentamente a la solución, con
eliminación azeotrópica del agua. Puede usarse también KOH
alcoholica al 20% a reflujo. Se prefiere NaOH 3N en CO_3Na_2
saturado.

5 El reactivo utilizado para introducir el grupo epoxi-
xialcoxi, mediante el cual los fenoles son convertidos en
sus correspondientes glicidil éteres, es una epihalohidrina.
y más comunmente epiclorhidrina. Sin embargo, son también -
adecuadas la epibromohidrina, el 1-cloro-2,3-epoxi-2-metil-
10 propano y similares.

Con más detalle, los epóxidos de leucaurina de la -
presente invención se preparan colocando el fenol (preferi-
blemente leucaurina), una epihalohidrina (preferiblemente
epiclorhidrina) y un catalizador de condensación, en un ma-
15 traz adecuado, equipado con un agitador, un condensador de
reflujo y un termómetro. La mezcla de reacción se calienta
entonces a reflujo durante aproximadamente una hora. A -
continuación, el matraz se enfría hasta unos 50°C, por ejem-
plo en un baño de agua, y mientras se mantiene esta tempera-
20 tura, se añade con agitación el material cáustico en CO_3Na_2
acuoso saturado. Debe utilizarse como mínimo un equivalen-
te del material cáustico por equivalente hidroxilo de la -
leucaurina, prefiriéndose utilizar un ligero exceso sobre
la cantidad estequiométrica.

25 Después de una hora, durante la cual se ha comple-
tado la adición del material cáustico y se ha continuado -
la agitación y calefacción, se deja separar la mezcla re-
sultante en una fase acuosa y otra fase orgánica, eliminan-
do la fase acuosa. La fase orgánica restante se lleva de -
30 nuevo al baño de agua y se calienta a 50°C, continuando la

405995



1. agitación mientras se añade de nuevo hidróxido sódico en carbonato sódico acuoso saturado.

5 Se continúa la agitación y calefacción a 50°C durante otra hora más, al final de la cual, se separa y elimina de nuevo la capa acuosa. La capa orgánica resultante se lava una vez con agua ligeramente acidulada con ácido acético, y se lava a continuación con agua sólo hasta que el eluyente resulta neutro al papel de pH. Si se desea, el agua de lavado puede contener algo de cloruro sódico para
10 disminuir la tendencia del agua a emulsificarse en la fase orgánica. Una vez terminado el lavado con agua, el material orgánico resultante se destila a presión sub-atmosférica para eliminar trazas de agua y de epiclorhidrina - que no ha reaccionado. Como resultado de estos procesos -
15 se obtiene, por ejemplo, un derivado epoxipropoxi de leucaurina que tiene peso molecular y peso epoxi equivalente próximos a los teóricos.

20 El producto epoxi más preferido según esta invención es el tris(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)metano que tiene un peso epoxi equivalente entre aproximadamente 153 y 160, y una epóxido funcionalidad media de aproximadamente 2,8 a 3,2 (Relación de Eficiencia de Epoxidación de aproximadamente 47 a 58) y una viscosidad de aproximadamente 8,500 a 18,000 cps a 50°C.

25 Los poliepóxidos de esta invención pueden ser mezclados con varios otros epóxidos, tal como se ha discutido anteriormente. Por ejemplo, pueden ser mezcladas con resinas epoxi tipo novolaca para dar una mezcla con una viscosidad inferior a la de las novolacas solas, sin sacrificar -
30 la funcionalidad y consecuentemente, con retención sustan-

405995



1 cial de las propiedades físicas y químicas en los produc-
tos madurados de esta invención. Igualmente, estos poli-
epóxidos pueden ser mezclados con diglicidil éteres de -
dihidroxi compuestos, sólidos o líquidos, para incrementar
5 ligeramente la densidad de enlaces cruzados en el producto
curado. Por medio de tales mezclas es posible ajustar las
propiedades de una resina según convenga, generalmente en
el sentido de lograr una más alta temperatura de servicio
en el producto curado sin imponer dificultades de fabrica-
10 ción. La flexibilidad de este concepto puede ponerse de -
manifiesto con el hecho de que estas mezclas pueden lograr
se mezclando los poliepóxidos antes del curado o bien mez-
clando los productos fenólicos reactantes, antes de la epo-
xidación. La posibilidad de combinaciones es innumerable.
15 Se ha encontrado que la utilización de tan sólo 5% en peso
de los epóxidos de la presente invención con los epóxidos
arriba mencionados, mejora su rendimiento a alta temperatu-
ra.

20 Los poliepóxidos de leucaurina y sus derivados tal
como se definen aquí, son generalmente útiles para las mis-
mas finalidades que otras epoxiresinas, como ya se ha des-
crito anteriormente.

25 Los poliepóxidos producidos de acuerdo con las ins-
trucciones de la presente invención, pueden curarse median-
te los agentes típicamente utilizados con este fin y bajo
condiciones conocidas. Se ha encontrado que los siguientes
agentes de curado son suficientemente adecuados: metilen-
dianilina, m-fenilendiamina y mezclas de las mismas; o- y
p-fenilendiaminas; bencidina; diaminodifenilsulfona; 2,6-
30 diaminopiridina; bencildimetilamina; tetrametiletildia-

405995

24



1 mina; N-metilmorfolina; dietilentriamina; trietilendiamina;
tetrametilguanidina; diciandiamida; dimetiletanolamina; die-
tanolamina; trialquilaminas, tales como trietilamina, tri-
propilamina y tributilamina; 4-picolina; y similares. Son
5 también adecuados los complejos de BF_3 , tales como BF_3 -mono
etilamina; boratos, tales como borato de tricresol; anhídri-
dos, tales como, anhídrido metil nádico, anhídrido hexahi-
droftálico, anhídrido dodecil succínico, anhídrido succíni-
co, anhídrido maleico, anhídrido glutárico, dianhídrido pi-
romelítico, anhídrido trimelítico, anhídrido tetrahidroftá-
lico, anhídrido cloréndico, polianhídridos polisebácicos,
polisulfuros, anhídrido poliazelaico, anhídridos ftálicos,
dianhídrido del ácido benzofenonetetracarboxílico, dianhi-
drido del ácido ciclopentanotetracarboxílico y similares.

15 Todos estos agentes de curado pueden utilizarse -
con los epóxidos de leucaurina de la presente invención -
dentro de un amplio margen de temperaturas, dependiendo -
de las propiedades deseadas y del agente de curado utili-
zado.

20 Pueden manejarse, por ejemplo, tiempos de 2 horas
a 120°C para un curado muy moderado con aminas aromáticas,
aminas terciarias, complejos de BF_3 , boratos y los anhi-
dridos rápidamente solubles o de baja temperatura de fusión.
Para obtener propiedades óptimas, que pueden ser especial-
25 mente deseables cuando se está utilizando tris(4-hidroxi-
fenil)metano epóxido, es más adecuado un curado por eta-
pas como por ejemplo, 16 horas a 85°C , más 16 horas a 160°C
más 4 horas a 230°C . Los tiempos de curado más cortos posi-
bles, desde luego deseables, así como las más altas tempe-
raturas de distorsión por calor (superiores a 266°C), pue-
30



405995

24 FEB 1972

1 den obtenerse curando durante 2 horas a 230°C con agentes
de curado tales como metileno dianilina, metafenilendiamina,
bencidina, diaminodifenilsulfona, complejos de BF_3 , mezclas
de anhídridos maleico y trimelítico, mezclas de anhídridos
5 maleico y piromelítico, mezclas de anhídridos hexahidroftá-
lico y trimelítico o piromelítico, mezclas de anhídrido ftá-
lico con anhídrido trimelítico o anhídrido piromelítico. -
Pueden también utilizarse otros anhídridos, tales como dian-
hidrido del ácido ciclopentanotetracarboxílico o dianhidri-
10 do del ácido benzofenonatetracarboxílico mezclado con anhi-
dridos maleico, ftálico o hexahidroftálico. O bien pueden -
utilizarse sólo los anhídridos de temperatura de fusión -
alta con tal de que sean molidos en el seno de la resina -
para obtener una completa dispersión.
15 Debido a las sobresalientes temperaturas de distorsión por
calor y resistencia al calor de los epóxidos de leucaurina
curada de la presente invención, que se manifiestan en un
marcado incremento de su tiempo en servicio a elevadas tem-
peraturas, así como otras propiedades superiores, estos epó-
20 xidos son adecuados para el uso en muchos campos especiali-
zados de aplicación.

En el campo de los epóxi reforzados con vidrio, en-
cuentran aplicación en blindajes y conos de protección fren-
te al calor con alta temperatura de ablación, así como en -
25 cubiertas de motor y cámaras de empuje de cohetes. Otros -
usos se encuentran en laminados de vidrio que requieren gran
resistencia al calentamiento, tales como tableros de circui-
tos impresos. Dado que los productos curados tienen una so-
bresaliente resistencia química y a los disolventes pueden
30 utilizarse en tubos de epoxi-fibra de vidrio los cuales -

405995



1913

1 tendrán también superior resistencia al calor que los que
ha sido posible obtener hasta ahora. Esto se cumple tam-
bién para bombonas de presión y tanques que requieren re-
sistencia química, a los disolventes y/o al calor. Otras
5 de las posibilidades son vitrinas, chimeneas y elementos
de soporte de epoxi vidrio que requieren la máxima resis-
tencia a los ácidos, materiales cáusticos o disolventes.

Los poliepóxidos pueden también utilizarse como -
componentes estructurales con fibra de carbón, fibra de -
boro, o fibra de vidrio en el campo de la aeronáutica en
10 el que son necesarios ahora componentes con la máxima re-
sistencia al calor.

En el campo de la electricidad, estas composicio-
nes, con adecuados agentes de curado, dan lugar a formu-
laciones curadas con mayor resistencia al calor y al ca-
lentamiento que las disponibles hasta ahora, bajas cons-
tantes dieléctricas, alta resistividad, pequeña pérdida -
15 eléctrica y mayores resistencias a la tracción y flexión.

Los recubrimientos que se basan en o que utilizan
20 estos nuevos epóxidos logran mayor resistencia al calor,
química o a los disolventes. Esto es cierto para impreg-
naciones sin disolvente así como para recubrimientos ba-
sados en esteres de ácidos grasos tales como los obtenidos
a partir de tung, castor dehidratado o linaza.

25 Estos epóxidos son también una base excelente pa-
ra los epoxi acrilatos más recientemente desarrollados u
otras resinas de vinil esteres de alta resistencia quími-
ca.

Los compuestos de esta invención son especialmente
30 útiles en el campo de los adhesivos a alta temperatura.

405995



1 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

EJEMPLO 1

5 Se prepara tris(4-hidroxifenil)metano, comunmente conocido como leucaurina en orden a mostrar al menos un método para la preparación de los precursores de los poli epóxidos de esta invención.

10 En un matraz de tres bocas equipado con agitación, termómetro y condensador de reflujo, se colocan 122 gramos de p-hidroxibenzaldehido (1 mol) y 1410 gramos de fenol - (15 moles). El matraz se coloca en un baño de agua a 40°C y se comienza a agitar fuertemente. Se hace burbujear lentamente ClH anhidro dentro de la mezcla. El baño de agua -
15 enfría la mezcla de reacción cuya temperatura comienza a elevarse como resultado de la reacción exotérmica, alcanzándose un máximo de unos 44°C.

20 Después que la reacción exotérmica ha terminado, se continúa pasando ClH anhidro a través de la mezcla durante unas 6 horas, con agitación y manteniendo la mezcla a 40°C mediante el baño de agua. Al término de este período, la mezcla de reacción se deja estar durante la noche a temperatura ambiente.

25 La mezcla resultante se lava dos veces con agua, y se destila entonces bajo presión reducida para eliminar la mayor parte del fenol. El fenol restante se elimina mediante arrastre con vapor. Se continúa la destilación hasta que se ha eliminado toda el agua.

30 Resulta una masa cristalina de color rosa oscuro que tiene solo trazas de resina. El producto pesa 290 gramos, lo que representa el 99% del teórico.



405995

1

Bajo condiciones de reacción similares, han sido preparados otros precursores de poliepóxidos. La Tabla - siguiente muestra los reactantes y catalizadores utilizados. Las condiciones de reacción y procesos de aislamiento de los productos son generalmente tal como se ha descrito arriba:

5

10

15

20

25

30

Table content is illegible due to extreme fading and low resolution. The table structure is indicated by a grid of dashes.

405995

T A B L A I

405995



Nº	Reactante	Reactante	Catalizador	Producto
A.	Fenol	4-Hidroxiacetofenona	ClH anhídrido + Acido tioglicólico	1,1,1-tris(p-hidroxifenil)etano
B.	Fenol	4-Hidroxi-octano-fenona	ClH anhídrido + Acido tioglicólico	1,1,1-tris(p-hidroxifenil)octano
C.	p-Cresol	p-Hidroxibenzaldehido	Acido acético glacial + SO ₄ H ₂	2,2',4"-trihidroxi-5,5'-dimetil-trifenilmetano
D.	2-t-butilfenol	"	"	4,4',4"-trihidroxi-3,3'-t-butil-trifenilmetano
E.	Mezcla de 4-octil- y 4-decil-fenol	"	"	2,2',4"-trihidroxi (mezcla de 5,5'-didodecil, dioctil y 5-octil-5'-dodecil)-trifenilmetano
F.	4-n-hexilresorcinol	"	Cl ₂ Zn	2,2',4,4',4"-pentahidroxi-5,5'-di-n-hexil-trifenilmetano
G.	4-ciclohexilresorcinol	"	"	2,2',4,4',4"-pentahidroxi-5,5'-diciclohexil-trifenilmetano
H.	4-dodecilresorcinol	"	"	2,2',4,4',4"-pentahidroxi-5,5'-didodecil-trifenilmetano

1

5

10

15

20

25

30

405995

T A B L A 1

1
5
10
15
20
25
30

Nº	Reactante	Reactante	Catalizador	
A.	Fenol	4-Hidroxiaceto- fenona	ClH anhidro + Acido tioglicólico	1,1,
B.	Fenol	4-Hidroxiocetano- fenona	ClH anhidro + Acido tioglicólico	1,1,
C.	p-Cresol	p-Hidroxi benzal- dehido	Acido acético gla- cial + SO ₄ H ₂	2,2' trif
D.	2-t-butilfenol	"	"	4,4' trif
E.	Mezcla de 4- octil- y 4-do decil-fenol	"	"	2,2' did cil,
F.	4-n-hexilresorcinol	"	Cl ₂ Zn	2,2' hex
G.	4-ciclohexil- resorcinol	"	"	2,2 dic
H.	4-dodecilresorcinol	"	"	2,2 did

17-Bin



405995

1

Nombre	Producto
--------	----------

- | | |
|---------|--|
| + Acido | 1,1,1-tris(p-hidroxifenil)etano |
| + Acido | 1,1,1-tris(p-hidroxifenil)octano |
| :o gla- | 2,2',4''-trihidroxi-5,5'-dimetil-trifenilmetano |
| | 4,4',4''-trihidroxi-3,3'-t-butil-trifenilmetano |
| | 2,2',4''-trihidroxi(mezcla de 5,5'-didodecil, dioctil y 5-octil-5'-dodecil)-trifenilmetano |
| | 2,2',4,4',4''-pentahidroxi-5,5'-di-n-hexil-trifenilmetano |
| | 2,2',4,4',4''-pentahidroxi-5,5'-dicrolohexiltrifenilmetano |
| | 2,2',4,4',4''-pentahidroxi-5,5'-didodeciltrifenilmetano |

405995



EJEMPLO 2

1 El siguiente ejemplo concierne a la preparación -
de dinitro-leucaurina. Por métodos análogos puedan prepa-
rarse compuestos halogenados.

5 Se disuelven 30 gramos de leucaurina en 700 ml de
ácido acético glacial en un matraz de tres litros. Se añá-
den entonces lentamente 15 ml. de NO_3H concentrado en 85 ml
de ácido acético glacial sobre la leucaurina, a una tempe-
ratura de unos 24°C . La reacción exotérmica subsiguiente -
10 eleva la temperatura del contenido del matraz a 28°C .

La mezcla de reacción se deja estar durante la no-
che, y se vierte entonces sobre 1.800 ml de agua. El pre-
cipitado resultante se filtra y se lava con agua. El pro-
ducto, que es un polvo amarillo brillante, pesa 35,5 gra-
mos, 90,5% del rendimiento teórico en dinitro leucaurina.
15 El contenido en nitrógeno es 7,9%, siendo el contenido teó-
rico para la dinitro leucaurina de 7,33%.

EJEMPLO 3

20 El trisepóxido de leucaurina se prepara de la si-
guiente manera: En un matraz provisto con un agitador, ter-
mómetro y condensador de reflujo, se colocan 290 gramos -
(3 equivalentes) de leucaurina, 2.780 gramos (30 moles) de
epiclorhidrina y 2,9 gramos de solución al 60% de cloruro
de benciltrimetilamonio (1% del trisfenol). El matraz se -
25 calienta a reflujo (119°C), con agitación, durante una ho-
ra. Después de enfriar, se coloca en un baño de agua a 50°C
y se añaden 1000 mililitros de NaOH 3 molar en CO_3Na_2 satu-
rado (1 equivalente de NaOH por equivalente de trisfenol).
La mezcla se agita y calienta a 50°C durante una hora. El
30 NaOH consumido se separa y la solución de epiclorhidrina -

40599524



1 se retorna al matraz, se calienta en un baño de agua a 50°C
 y se trata de nuevo con 500 ml de NaOH 3 molar-solución sa-
 turada de CO_3Na_2 durante una hora. El NaOH consumido se se-
 para de nuevo. La mezcla de reacción se lava con ácido acé-
 5 tico acuoso diluido, después con agua hasta que resulte neu-
 tra al papel indicador. El agua y la epíclorhidrina se des-
 tilan y eliminan bajo vacío.

La resina resultante tiene un grado de color de 10
 en la escala de Gardner, un peso epoxi equivalente de 158 -
 10 (teórico 153), una funcionalidad epóxido media de 3,1, una
 viscosidad de 8,800 centipoises a 50°C., un peso molecular
 de 490 (teórico 463) y un Factor de Eficiencia de Epoxida-
 ción de 51.

EJEMPLO 4

15 El triepóxido del Ejemplo 3 se mezcla con varios
 agentes de curado, se confeccionan probetas para ensayo y
 se curan. En la Tabla siguiente se reflejan los correspon-
 dientes datos y resultados:

TABLA 2

20

Nº	Agente de Curado	Partes de agente de curado/100 partes de resina	Condiciones de curado		Dureza Barcol	Temperatura de distorsión por calor-°C.
1.	BF_3MEA	3,0	16 horas	150°C	48	>266 *
25	2. DETA	11,8	16 horas	180°C	-	263
	3. MXDA	19,8	16 horas	160°C	42	221
	4. DADS	35,6	16 horas	232°C	39	>266
	5. BF_3MEA	3,0	2 horas	232°C	47	>266
	6. DADS	35,6	2 horas	232°C	45	>266

30 * Límite superior del equipo (ASTM D648-56 utilizado en to-

405995₂



- 1. dos los casos)
 - BF₃MEA - Trifluoruro de Boro Monoetilamina
 - DETA - Dietilentriamina
 - MXDA - Meta-xililendiamina
- 5. DADS - Diaminodifenilsulfona

El mismo trisepóxido se cura también con mezclas de agentes de curado durante 2 horas a 93°C y después durante 15 horas a 232°C. Los resultados se muestran en la Tabla 3:

10

TABLA 3

Nº.	Primer agente de curado	Partes de agente de curado/100 partes de resina	Segundo agente de curado	Partes de agente de curado/100 partes de resina	Dureza Barcol	Temperatura de distorsión por calor-°C
15	7. NMA	92,0	DMP-30	2,0	44	262
	8. TMA	3,3	MA	38,6	49	>266
	9. "	0,86	"	45,7	49	"
	10. "	8,0	"	24,0	46	"
	11. PMDA	1,3	"	45,7	50	"
20	12. "	13,3	"	24,0	43	"
	13. "	5,3	"	38,6	45	"

NMA = Anhídrido metil nádic

TMA = Anhídrido trimelítico

PMDA = Dianhídrido pirromelítico

25

DMP-30 = Tris(dimetilaminometil)fenol

MA = Anhídrido maleico

EJEMPLO 5

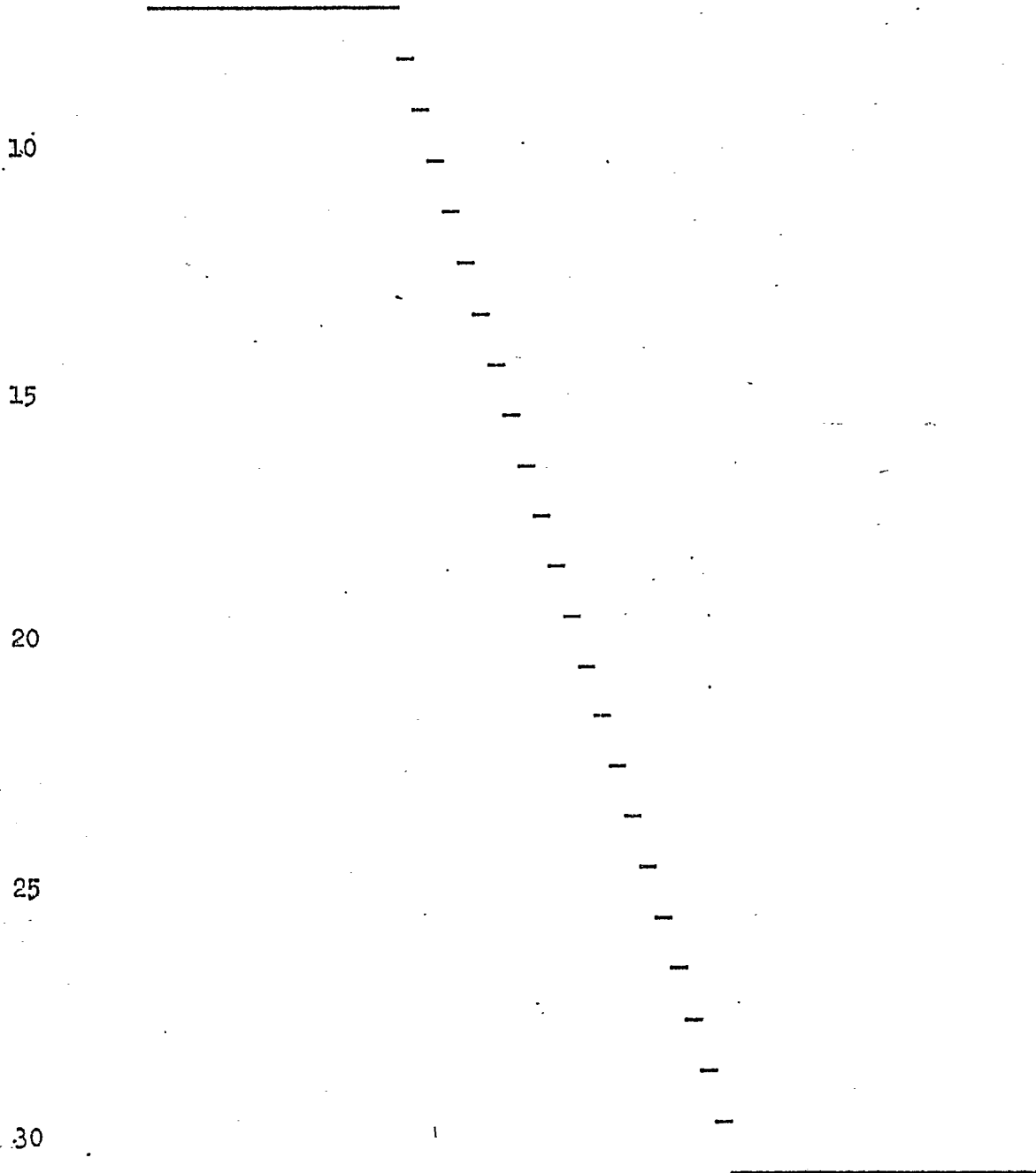
30

De una manera similar a la de los ejemplos anteriores, se preparan poliepóxidos de toda una serie de tri(hidro

405995 24 FEB 1951



1 xifenil)alcanos, que se mezclan con la cantidad estequio-
métrica de metilendianilina, y se curan a 100°C durante 2
horas y a 180°C durante 18 horas, ensayándose a continua-
5 ción. La resistencia y el módulo de flexión se determinan
en todos los casos con el equipo ASTM-66. Los resultados
se muestran en la Tabla 4 siguiente:





405995

405995

T A B L A 4

Nº	Poliépóxido de	EEW cal- cullado	EEW en- contrado	HDT sc.	Dureza BARCOL	FLEX resistencia (psi)	Módulo de FLEXION (psi)
1.	4,4',4"-trihidroxí-2,2'-dimetil-TPM	162.7	170	221	45	11,300	444,000
2.	4,4',4"-trihidroxí-3,3'-dimetil-TPM	162.7	178	233	52	12,100	454,000
3.	2,2',4"-trihidroxí-5,5'-dimetil-TPM	162.7	172	228	44	16,600	469,000
4.	4,4',4"-trihidroxí-3,3'-difenil-TPM	204.1	212	201	47	19,000	530,000
5.	4,4',4"-trihidroxí-3,3'-diciclohexil-TPM	208.2	218	208	48	15,100	411,000
6.	2,2',4,4',4"-pentahidroxí-TPM	120.9	134	>266	64	6,700	410,000
7.	2,2',4,4',4"-pentahidroxí-5,5'-diciclohexil-TPM	154.1	163	>266	44	6,700	363,000
8.	2,2',4,4',4"-pentahidroxí-5,5'-di-n-hexil-TPM	154.5	165	>266	38	9,400	308,000
9.	2,2',4,4',4"-pentahidroxí-5,5'-didodecil-TPM	210.5	200	>266	16	8,800	235,000
10.	4,4',4"-trihidroxí-1,1,1-trifenil-etano	159.0	171	260	45	8,200	457,000
11.	Pentacloro-tris(4-hidroxifenil)-metano	208.0	220	212	43	9,200	-----

TPM = trifenilmetano EEW = Peso epóxido equivalente HDT = Temperatura de distorsión por calor

1

5

10

15

20

25

30

405995

1

T A B L A 4

5

10

15

20

25

30

Nº	Poliepóxido de	EEW cal- culado	EEW en- contrado
1.	4,4',4"-trihidroxi-2,2'-dimetil-TPM	162.7	170
2.	4,4',4"-trihidroxi-3,3'-dimetil-TPM	162.7	178
3.	2,2',4"-trihidroxi-5,5'-dimetil-TPM	162.7	172
4.	4,4',4"-trihidroxi-3,3'-difenil-TPM	204.1	212
5.	4,4',4"-trihidroxi-3,3'-díciclohexil-TPM	208.2	218
6.	2,2',4,4',4"-pentahidroxi-TPM	120.9	134
7.	2,2',4,4',4"-pentahidroxi-5,5'-díciclohexil-TPM	154.1	163
8.	2,2',4,4',4"-pentahidroxi-5,5'-di-n-hexil-TPM	154.5	165
9.	2,2',4,4',4"-pentahidroxi-5,5'-didodecil-TPM	210.5	200
10.	4,4',4"-trihidroxi-1,1,1-trifenil-etano	159.0	171
11.	Pentacloro-tris(4-hidroxifenil)-metano	208.0	220

TPM = trifenilmetano

EEW = Peso epóxido equivalente



405995

4

l-	EEW en- contrado	HDT °C.	Dureza BARCOL	FLEX resistencia (psi)	Módulo de FLEXION (psi)
'	170	221	45	11,300	444,000
'	178	233	52	12,100	454,000
'	172	228	44	16,600	469,000
.	212	201	47	19,000	530,000
:	218	208	48	15,100	411,000
)	134	>266	64	6,700	410,000
.	163	>266	44	6,700	363,000
;	165	>266	38	9,400	308,000
;	200	>266	16	8,800	235,000
)	171	260	45	8,200	457,000
)	220	212	43	9,200	----

valente

HDT = Temperatura de distorsión por calor

405995



24 FEB 1955

1

EJEMPLO 6

Se preparan mezclas de triepóxido de leucaurina (TEL) y de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), con un peso epoxi equivalente de 172 a 176, y un agente de curado. Las mezclas se configuran en probetas para ensayo y se someten a curado a 93°C durante 2 horas y después a 232°C durante 15 horas. Los resultados se expresan en la Tabla 5 siguiente:

5

TABLA 5

10

Nº.	% Peso de DGEBA	% Peso de TEL	Agente de Curado	Partes de agentes de curado/100 partes de resina	Temperatura de distorsión por calor -°C.
1.	80	20	MDA	28.3	179
2.	50	50			210
3.	20	80			264
4.	80	20	PMDA MA	13.3 24.0	193
5.	50	50			247
6.	20	80	PMDA MA	13.3 24.0	262
7.	80	20			157
8.	50	50			226
9.	20	80			265

20

25

MDA = Metilen Dianilina

PMDA = Dianhidrido Piromelítico

MA = Anhidrido Maleico

Otros epóxidos de esta invención pueden dar mejoras similares en las características a alta temperatura del bisfenol A.

30

- 24
405995



1

EJEMPLO 7

Se preparan mezclas de trisepóxido de leucaurina -
(TEL), otra resina (que se especificará a continuación) y
una parte de metafenilendiamina por cien partes de resina;
se preparan probetas de ensayo y se curan a 85°C durante -
16 horas y a 160°C durante otras 16 horas. Los resultados
se muestran en la Tabla 6 siguiente:

5

TABLA 6

Nº.	% Peso de TEL	Otras Epoxi Resinas	% Peso de la otra Epoxi resina	Temperatura de distorsión por calor °C	Resistencia a la flexión (psi)
1.	100	Ninguna	0	265	14,100
2.	75	A	25	204	18,200
3.	50	"	50	198	21,000
4.	75	B	25	198	16,000
5.	50	"	50	193	21,500
6.	0	"	100	153	32,600
7.	75	C	25	197	15,200
8.	50	"	50	182	17,700

10

15

20

A = Diepóxido de vinilciclohexeno

B = Copolímero de etilen glicol y mezcla de los isómeros de bis(2,3-epoxiciclopentil)éter

C = Resorcinol-diglicidil éter

25

EJEMPLO 8

Con el fin de demostrar las superiores cualidades -
de los epóxidos de la presente invención, se llevan a cabo
los siguientes experimentos:

Se preparan cuatro muestras del glicidil éter de -
leucaurina de acuerdo con los diferentes métodos que a con

30

405995



1 tinuación se relacionan, en los que las designaciones de -
identificación dadas se mantienen en todos ellos.

5 1. DEARBORN.- Se sigue el siguiente método con el
fin de duplicar lo más exactamente posible el método de -
Dearborn en la epoxidación de leucaurina, según se describe
en el artículo de I & EC antes mencionado. Se colocan 583
gramos de epíclorhidrina, una cantidad 5 veces mayor basa-
da en la cantidad de leucaurina que va a emplearse, en un -
matraz de 3 bocas de 2 litros, provisto de agitador y ter-
10 mómetro. El contenido del matraz se calienta a 60°C.

Se disuelven 123 gramos de leucaurina, 1,262 equi-
valentes (0,421 moles) en 505 mililitros de hidróxido sódico
acuoso al 10% en peso, con lo que se obtiene una solu-
ción rojo oscuro.

15 Se comienza a agitar vigorosamente la epíclorhidri-
na caliente y se añade mientras tanto lentamente la solu-
ción de hidróxido sódico-leucaurina, con continua y vigo-
rosa agitación.

20 En principio, cabría esperar que la reacción exotér-
mica elevara la temperatura del contenido del matraz unos -
10 grados, hasta 70° o aún por encima, pero no ocurre tal
reacción exotérmica. Se aplica calefacción externa para -
elevar la temperatura del contenido del matraz hasta 70°,
y se continua la agitación a lo largo de la adición de la
25 solución de leucaurina e hidróxido sódico. Una muy pequeña
reacción exotérmica eleva la temperatura del contenido del
matraz hasta 74°C.

30 La adición de los 628 gramos de hidróxido sódico-
leucaurina se completa en 50 minutos. A continuación se -
continúa la agitación y calefacción durante un período adi



405995

1 cional de 90 minutos con el fin de lograr que la reacción sea completa.

5 La reacción entre la epíclorhidrina y el hidróxido de sodio da lugar a formación de cloruro sódico. Esta solución de salmuera se separa y el producto resultante se lava con solución diluída de cloruro sódico, solución que se ha acidulado con una pequeña cantidad de ácido acético. El producto resultante se seca entonces sobre sulfato magnésico anhidro y es destilado bajo presión reducida para
10 eliminar la epíclorhidrina que no ha reaccionado.

2. NEUMANN.- Ejemplo 2 de la Patente Británica - 875.811. Se sigue el procedimiento de este ejemplo, utilizando leucaurina como material fenólico de partida.

15 3. SCHWARZER.- Se sigue el procedimiento del Ejemplo 3 de la U.S.P. 2.965.611 utilizando leucaurina como material fenólico de partida.

4. INVENCION.- Para hacer esta comparación, se sigue el Ejemplo 3 de la presente memoria preparándose el epóxido de esta invención.

20 Los cuatro epóxidos, preparados a partir de los mismos materiales de partida, pero utilizando cuatro métodos diferentes de epoxidación, se mezclan con una cantidad estequiométrica de metilen dianilina (49,5 gramos/OH equivalente), se conforman en probetas para ensayo y se curan durante 2 horas a 100°C y después durante 18 horas a 180°C.
25

En la Tabla 7 siguiente, se reflejan los correspondientes datos determinados tanto para las resinas curadas como sin curar.

405995



1

TABLA 7

Epóxido	EEW ¹ encontrado	EP ² encon- trado	EER ³	HDT ⁴ °C.	Resisten- cia Flex. (psi)	Módulo Flex. (psi)
Dearborn	294	2.0	147	147	8,700	492,000
Neumann	432	1.3	334	5	---	---
Schwarzer	218	2.1	104	193	12,100	520,000
Invencción	156	3.1	50	>266	12,000	460,000

1. Peso epoxi equivalente (Teórico= 153)
2. Funcionalidad epóxido (Teórico =3,0)
3. Relación de Eficiencia de Epoxidación (Teóri-
co =51)
4. Temperatura de distorsión por el calor.
5. La muestra se espumó mientras curaba. No fue-
ron posibles ensayos posteriores.

15.

EJEMPLO 9

Se realizan los siguientes ejemplos, con el fin de
ilustrar la efectividad de pequeños cambios en la concentra-
ción relativa de los epóxidos de la presente invención cuan-
do se mezclan con otros epóxidos.

20

Los porcentajes en peso indicados de trisepóxido -
de leucaurina (TEL) y de diglicidil éter de dihidroxitrife-
nil-1,1,1-etano(DTEE), se mezclan con la cantidad estequio-
métrica de metafenilendiamina y se curan a 85°C durante 16
horas y a 160°C durante 16 horas. Los resultados se muestran
en la Tabla 8 siguiente:

25

TABLA 8

30

405995



Nº.	% en peso de TEL	% en peso DE DPEE	Dureza Barcol	Temperatura de distorsión por calor -°C.	Resistencia a la flexión (psi)	
1.	95	5	47	263	12,800	
2.	90	10	49	245	12,300	
5	3.	85	15	47	222	11,800
4.	80	20	47	210	12,900	
5.	70	30	45	201	13,500	
6.	50	50	45	190	13,400	

10

EJEMPLO 10

Se llevan a cabo los siguientes experimentos para ejemplificar una vez más el efecto beneficioso que la adición de pequeñas cantidades de las resinas de la presente invención ejerce sobre las propiedades a alta temperatura de otras resinas.

15

El porcentaje en peso indicado de TEL, similar al correspondiente en el Ejemplo 8, se mezcla con el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). Como agente de curado se utilizan cantidades estequiométricas de metilen dianilina, siendo las condiciones de curado, 2 horas a 100°C y 18 horas a 180°C. Los resultados se muestran en la Tabla 9 siguiente:

20

TABLA 9

Nº.	% en peso de TEL	% en peso de DGEBA	Temperatura de distorsión por Calor -°C
1	0	100	160
2	10	90	177
3	20	80	198
4	50	50	219
5	80	20	331
30	6	90	339

24 FEB 1970

405995

1

* Determinada por análisis termo-mecánico, como se describe en Perkin-Elmer Industrial News 20, nº4 (1970), páginas 6-7, adaptado a un instrumento - Du Pont Thermal Mechanical Analyzer, utilizando el mismo tamaño de muestra (0,3" x 0,2" x 0,02").

5

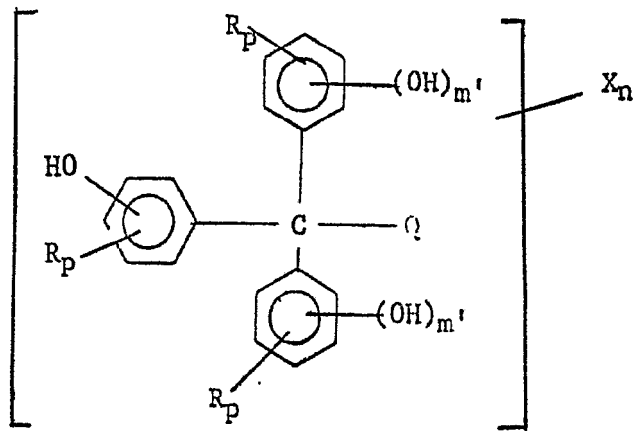
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10

1. Procedimiento para la producción de un producto de epoxidación de un compuesto fenólico que corresponde a la fórmula:

15



20

donde Q es hidrógeno o grupo alquilo de hasta 10 átomos de carbono; cada R es independientemente un grupo alquilo de hasta 12 átomos de carbono, fenilo, o un grupo cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono, fenilo o un grupo cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono; X es cloro, bromo o NO₂; cada m' es independientemente 1 ó 2; cada p es independientemente 0 a 2; y n es 0 a 6; teniendo dicho producto de epoxidación o bien una funcionalidad de epóxido media de por lo menos 2,5 a 5, o bien por lo menos el 70% de lo teórico para el número de hidroxilos dis

30

