

409958



Int. Cl.: Co 8 G

P.- 52.786

RSPH/122 K 40 SPA

F.C. 21-2-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

409958

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V.

entidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya,
Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PRO
DUCTO POLIEPOXIDICO"

(Clase Internacional 008g)

Prioridad reivindicada: Gran Bretaña, 21 de Enero de
1.972, N° 3101/72

19.12.72

- 1 -

409958



P. 52.786

K 40 SPA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un producto poliepoxídico por condensación de un fenol polivalente a una temperatura de 120-200°C, preferiblemente de 140-190°C con un material de partida poliepoxídico que tiene un peso molecular menor que el del producto poliepoxídico, y que está por debajo de 3.500, en particular por debajo de 2.000.

Ya se ha propuesto preparar poliepóxidos de alto peso molecular mediante un procedimiento de dos etapas, en la primera de las cuales se produce un poliepóxido de bajo peso molecular, inicial, mediante la reacción de un fenol polivalente y epíclorhidrina en presencia de un compuesto alcalino en una cantidad suficiente para combinarse con el cloro de la clorhidrina, seguido por eliminación de la sal subproducto y cualquier exceso de álcali con adición en la segunda etapa de un fenol polivalente al poliepóxido inicial y calentamiento de la mezcla resultante para efectuar la reacción del fenol polivalente con el poliepóxido inicial, con el fin de formar poliepóxidos con un punto de fusión más elevado y un peso molecular más alto. De hecho dichas dos etapas se pueden llevar a cabo independientemente unas de otras.

409958



Se han propuesto y se están utilizando en esta segunda etapa de reacción de fusiónamiento diversos catalizadores tales como bases inorgánicas, aminas terciarias, bases de amonio cuaternario, fosfinas y compuestos de fósforo cuaternario, La utilización de dicho catalizador lleva asociado un cierto número de desventajas, tal como es sabido en la técnica y se ha encontrado en el curso de las investigaciones. Así, bases y aminas son asimismo catalizadores eficaces para reacciones competitivas de epóxidos con grupos OH alcohólicos y similares. Como resultado de ello los productos no poseen ni rendimiento ni utilidad óptimos. A este respecto las fosfinas y los halogenuros de fósforo han probado ser catalizadores superiores debido a que la reacción de fusiónamiento entre el fenol polivalente y el material de partida poliepoxídico es más nítida con menor número de reacciones secundarias. Sin embargo, las fosfinas, han resultado ser sensibles a residuos de disolventes cetónicos tales como metil-isobutilcetona, y cloro saponificable - resultando ambos del método de tratamiento del material de partida poliepoxídico- y al oxígeno. Estas sensibilidades hacen necesario un cierto número de precauciones adicionales tales como purga del reactor con nitrógeno y cuidadosa selección y/o purificación de materiales de partida.

Se ha encontrado ahora que halogenuros de al-

409958



cohilamonio, en particular halogenuros de tetraalcohilamonio, empleados dentro de un cierto margen crítico y con un cierto margen crítico de temperaturas, forman una clase de catalizadores que evitan las desventajas de los catalizadores de la técnica anterior en la reacción de fusio-
5 namiento.

Correspondientemente, este invento crea un procedimiento para la preparación de un producto poliepoxídico por condensación de un fenol polivalente a una temperatura de 120-200°C con un material de partida poliepoxídico que tiene un peso molecular menor que el del producto poliepoxídico, que está por debajo de 3.500, en particular por debajo de 2.000, en presencia de una cantidad entre 0 y 1% en peso, preferiblemente entre 0 y 0,5% en peso,
10 basado en el material de partida poliepoxídico, de un disolvente inerte que tiene un punto de ebullición a la presión atmosférica de al menos 140°C y que es miscible con el producto poliepoxídico y con los reactivos, estando por debajo de 1:1,05, en particular entre 1:1,1 y 1:7,5, la
15 proporción inicial de grupos hidroxilo fenólicos a grupos epoxi, en que dicha condensación se efectúa en presencia de 0,05 a 2,0, preferiblemente 0,1 a 0,4 miliequivalentes de un catalizador de halogenuro de amonio cuaternario por
20 100 g de material de partida poliepoxídico.

25 En la solicitud de patente británica también

409958



pendiente, número 8270/71 - que no constituye una publicación anterior - se reivindica una condensación- fusiónamiento similar en presencia de 1-15% en peso del disolvente inerte que tiene un punto de ebullición por encima de 140°C.

5 El disolvente no deberá reaccionar significativamente con grupos epóxidos. Se considera que es inerte un disolvente si hace aumentar el peso por grupo epoxi de un poliepóxido en no más de 20% cuando el poliepóxido es calentado durante media hora a 185°C en presencia de 10% en peso del
10 disolvente y 0,08 miliequivalentes de NaOH por 100 g de poliepóxido. Los catalizadores mencionados en dicha solicitud de patente son, entre otros, sales de amonio cuaternario, tales como cloruro de tetraalcohilamonio.

El presente invento se lleva a cabo preferiblemente
15 mente en ausencia de cualquier disolvente, es decir en ausencia de más de 0,2% en peso de disolvente basado en el material de partida poliepoxídico.

El término "poliepóxidos", tal como se utiliza aquí, significa un compuesto que tiene en promedio más de
20 un grupo vic-epóxido ($-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$) por molécula. Los materiales de partida poliepoxídicos pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos, y pueden contener, si se desea, sustituyentes que no interfieran, tales como átomos de halógeno, grupos hidroxilo,
25 lo, grupos éter y grupos éster.

409958

22



Materiales de partida poliepoxicos muy apropiados son glicidilpoliéteres de fenoles polivalentes (tales como resinas de novolaca) y en particular de fenoles divalentes, tales como 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)sulfona y el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano preferido.

El término "bajo peso molecular" en relación con los materiales de partida poliepoxicos se utiliza aquí para que signifique poliepóxidos que tienen un peso molecular por debajo de 3.500. Se prefieren poliepóxidos que tienen un peso molecular dentro del margen de aproximadamente 350 a aproximadamente 1.750. Los productos poliepoxicos tienen un peso molecular más elevado que el de los poliepóxidos utilizados como material de partida. Por lo tanto, si el material de partida poliepoxicos tiene un peso molecular de 750 el producto debe tener un peso molecular por encima de 750. El producto tendrá también un punto de fusión más elevado que el que tiene el material de partida poliepoxicos. Dependiendo de la proporción del fenol polivalente al poliepóxido de menor peso molecular empleado, se pueden obtener con facilidad poliepóxidos con pesos moleculares entre aproximadamente 500 y 7,000 (contenido de grupos epóxi de 0,3-4 equivalentes de epóxido por kg).

Los fenoles polivalentes utilizados en el pro-

409958



cedimiento del invento son los compuestos que poseen al menos dos grupos OH unidos a un núcleo aromático. Los fenoles pueden contener una gran variedad de sustituyentes de diferentes tipos.

5 Fenoles polivalentes preferidos son bisfenoles, en particular 2,2-bis(hidroxifenil)propano o difenilolpropano, que frecuentemente se designa de modo abreviado como "DPP". En el DPP los grupos hidroxilo pueden estar en la posición para y/o en la posición orto. Los bisfenoles
10 son compuestos en los cuales dos grupos fenilol están unidos entre sí, bien sea directamente bien sea a través de un grupo intermedio, tal como un grupo metileno.

Tiene gran importancia el efectuar un control cuidadoso de la proporción del fenol al material de partida poliepóxido con el fin de obtener un producto que posea
15 las características deseadas. Cuando se emplean calidades técnicas de uno o varios reactivos, la proporción correcta es determinada tomando como base la equivalencia de epoxi y la equivalencia de hidroxilo fenólico de los reactivos de partida. Las mezclas de reacción deberán contener
20 no menos de 1,05, en particular no menos de 1,1 y no más de 7,5 grupos vic-epóxido por grupo hidroxilo fenólico. Cuando se parte de un poliepóxido que tiene un peso molecular entre 350 y 500, se emplean de modo apropiado proporciones de grupos epoxi a hidroxilo fenólico dentro del
25

22 JUL 1972

409958

margen de 1,5:1 a 2,5:1.

La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción de condensación puede ser hecha variar, pero deberá ser lo suficientemente elevada para mantener en estado líquido a los reactivos. Temperaturas muy apropiadas se encuentran entre aproximadamente 140 y 190°C, preferiblemente entre aproximadamente 160 y 175°C. A temperaturas elevadas, en particular por encima de 180°C, la actividad catalítica tiende a disminuir. Puede ser ventajoso, en particular en la preparación de poliepóxidos de peso molecular elevado, iniciar la reacción de fusión a una temperatura por debajo de 175°C, y después de alcanzar una conversión sustancial, elevar la temperatura a un valor por encima de 175°C.

La reacción de condensación entre un fenol polivalente y un poliepóxido para producir el poliepóxido deseado se efectúa en presencia de un catalizador de condensación de halogenuro de amonio cuaternario. Catalizadores apropiados que pueden ser empleados de acuerdo con el invento son cloruro de glicidiltrimetilamonio, yoduro de feniltrimetilamonio, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio y bromuro de dodeciltrietilamonio. Un grupo preferido de catalizadores está formado por los halogenuros

409958



de tetraalcohilamonio, entre los cuales el cloruro de tetrametilamonio ha probado ser un catalizador muy apropiado.

5 El catalizador puede ser añadido tal como está o en forma de una solución en un disolvente orgánico o inorgánico. Se ha encontrado que la distribución homogénea del catalizador se logra con mayor facilidad si éste se emplea en forma de una solución acuosa.

10 Cuanto mayor sea la proporción inicial de grupos hidroxilo fenólicos a grupos epoxi, tanto mayor será el peso molecular del producto poliepóxídico y tanta mayor cantidad de catalizador se requerirá, tal como puede resultar evidente a partir de los Ejemplos.

15 La adición escalonada de fenol polivalente dará como resultado un desprendimiento de calor controlable con mayor facilidad y puede conducir a una distribución diferente de pesos moleculares del producto poliepóxídico. En este caso es deseable que el catalizador también sea añadido escalonadamente, lo cual se puede efectuar, por
20 ejemplo, dividiendo la cantidad total de catalizador en proporciones iguales a la proporción de porciones de fenol polivalente.

Los poliepóxidos de peso molecular más elevado obtenidos por el nuevo procedimiento aquí descrito son especialmente útiles, por ejemplo en la producción de recu-
25



409958

brimientos de superficies. El curado puede efectuarse por ejemplo mediante diciandiamida.

Ejemplos.

(1) Todos los experimentos se llevaron a cabo en reactores de vidrio con mecanismo agitador bajo una atmósfera protectora de nitrógeno pero no se tomaron precauciones para eliminar todos los vestigios de oxígeno. Los materiales de partida para la reacción de fusiónamiento-condensación en ausencia de disolventes fueron 3 tipos de diglicidiléteres de DPP (DGEB) y 2 tipos de DPP que tenían las siguientes especificaciones:

	DGEB-I	DGEB-II	DGEB-III
15 Basado en el tipo de DPP	I	II	II
PGE	192	188	190
Cl saponificable, % en peso	0,23	0,03	0,21
Viscosidad, poises	133	136	105

20 PGE = peso por grupo epoxi

El DPP-I consistía en 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano puro, mientras que el DPP-II contenía 4% en peso de 2-(4-hidroxifenil)-2-(2-hidroxifenil)propano, junto con 95,5% en peso de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano.

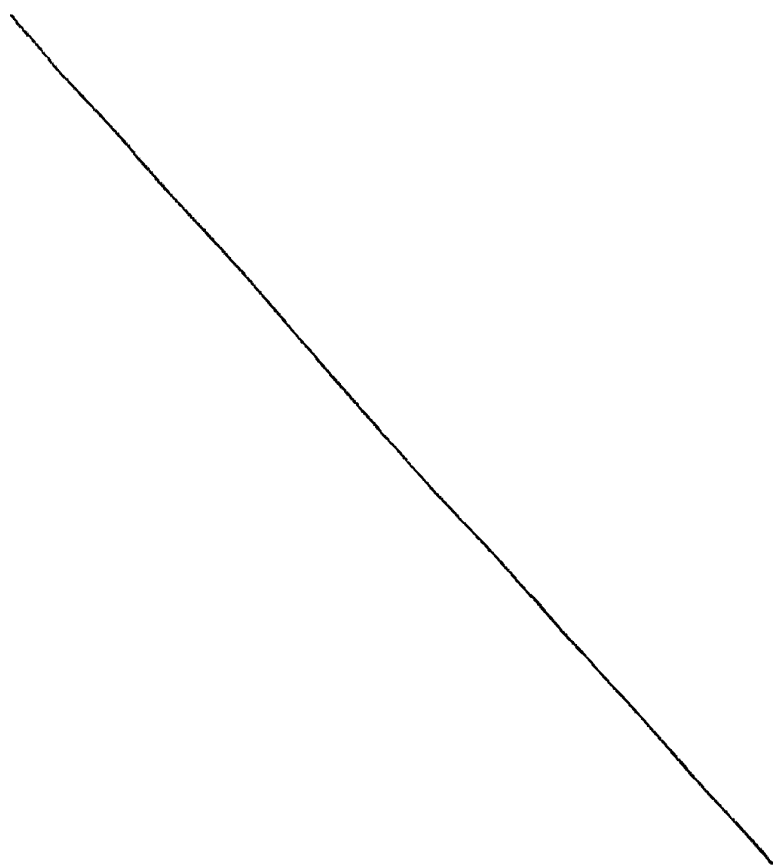
25 El DGEB y el catalizador (cloruro de tetrame-

22 DIF 1972



409958

tilamónio, TMAC) fueron pesados e introducidos en el reactor, luego fueron llevados a una temperatura de 140°C, después de lo cual se añadió el DPP y la temperatura fue aumentada adicionalmente hasta la temperatura de reacción deseada de 165°C. Las condiciones y los resultados de la reacción aparecen en la siguiente Tabla I.



22 Oct 1972

409958

Tabla I

<u>Experimento</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Tipo de DGEB	I	II	II	III	II	II
Tipo de DPP	I	I	II	II	II	II
Proporción en peso de DGEB/DPP	3,69	3,61	3,61	3,61	2,47	1,99
Catalizador, meq/100 g de DGEB + DPP	0,091	0,18	0,091	0,091	0,14	0,27
Producto poliepoxídico:						
PGE después de 1 hora	446	471	451	441	818	1695
2 horas	461	-	457	451	845	1820
3 horas	464	488	460	460	850	1870
5 horas	468	491	462	461	860	1912
Viscosidad*, poises (solución al 40% en peso en butildioxitol), a 25°C	1,63	1,94	1,61	1,56	5,84	34,9
Color Gardner*	2-	2-	1+	1	1+	-
OH fenólico, meq/100 g*	<1	<1	4	4	2,5	7,7

* del producto final obtenido después de una reacción durante 5 horas.

Se desprende de estos resultados que aunque la reacción estaba terminada después de alrededor de 1 a 2 horas, las propiedades del producto no cambian de modo notable durante periodos de reacción extensos lo cual es una indicación

22



409958

de la selectividad del catalizador.

(2) Productos poliepoxídicos finales A, B, C y D fueron curados con "VERSAMID" 115 (marca comercial registrada de una poliaminoamida) en una proporción ponderal de poliepóxido/"VERSAMID" de 2:1, Las composiciones
5 fueron pigmentadas con óxido de titanio ("Kronos" RN 56, R. T. M.) en una proporción de pigmento/aglutinante de 0,8. Las composiciones fueron diluidas a una viscosidad apropiada para pulverización (45% de sólidos) con una mez-
10 cla de 30% en peso de metil-isobutil-cetona, 60% en peso de tolueno y 10% en peso de oxitol, y subsiguientemente fueron aplicadas sobre paneles de acero en un espesor de 30-35 μm . Los recubrimientos fueron curados durante 7 días a 23°C. Las propiedades de los recubrimientos curados apa-
15 recen en la Tabla II.

409958

TABLA II

<u>Producto poliepoxídico</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Grado de blancura	89,5	90,3	90,2	90,0
Brillo	100	100	100	100
Dureza Buchholz	83	80	95	87
Dureza de lápiz	HB	HB	F	F
Impacto B.S., cm.kg (a)	>115	>115	23 - 70	93
Impacto Erichsen, mm	>6	>6	2 - 5	>6
Penetración Erichsen, mm.	>8	>8	>8	>8
Doblado en mandril	1/16	1/16	1/16	1/16
Resistencia a los disolventes después de 15 minutos en xileno	HB	HB	F	F
en metil-isobutil-cetona	B	HB	F	HB

(a) Norma británica 1.391 - 1952

(3) Se efectuó una serie de experimentos con el fin de encontrar la cantidad óptima de TMAC en la preparación de una resina de fusión que tenía un PGE calculado de 1.740. Se utilizaron DGEB-II y DPP-II en una proporción ponderal de 2:1. La temperatura de reacción era de 165°C, el tiempo de reacción era de 2 horas y el método en otros aspectos era igual a como se describió en el Ejemplo 1.

25 Los resultados aparecen en la siguiente Tabla.



409958

Tabla III.

<u>Experimento</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>
TMAC, meq/100 g de DGEB + DPP	0,14*	0,18	0,18*	0,18*	0,23	0,23*
Producto: PGE	1615	1687	1740	1736	1792	1821
Viscosidad, Poises (a)	18,9	-	25,1	25,6	27,1	30,1
Color, Gardner	<1	<1	<1	<1	<1	<1
OH fenólico, meq/100g	-	-	10,1	9,4	-	-

(*) Añadido en forma de una solución acuosa al 50% en peso
- no determinado

(a) en forma de una solución al 40% en butildioxitol a 25°C

Puede verse a partir de estos datos que no son suficientes 0,14 meq de TMAC/100 g de DGEB + DPP para terminar la reacción en un tiempo razonable (2 - 3 horas). El PGE calculado de 1.740 será alcanzado en 2 horas si se utilizan 0,18 meq/100 g.

(4) Se utilizaron otros dos catalizadores de imonio en experimentos sustancialmente tales como los descritos en el Ejemplo 1. Los catalizadores fueron bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB) y cloruro de glicidiltrimetilamonio (GMAC), utilizados en cantidades de 0,12 y 0,31 meq/100 g (DGEB + DPP), respectivamente. Se utilizaron

25



409958

DPP-II y DGEB-II en una proporción ponderal de 1:2,47, dando como resultado un PGE calculado de 820. El tiempo de reacción fue de 2 horas y la temperatura de reacción de 165°C. Las propiedades del producto fueron las siguientes:

5

Experimento	N	O
Catalizador	HTAB	GMAC
PGE	822	843
10 Viscosidad, P (solución al 40% en peso), 25°C	5,33	5,74
Color Gardner	< 1	< 1

(5) Los materiales de partida fueron DPP-II y un poliglicidileter de DPP-I, que tenía un PGE de 241, una viscosidad de 5,45 poises a 25°C (en forma de una solución al 70% en peso en butildioxitol) y un contenido de cloro saponificable de 0,06% en peso. Esencialmente tal como se describe en el Ejemplo 1, los materiales de partida (DPP/poliepóxido) fueron hechos reaccionar a 165°C durante 5 horas en una proporción ponderal de 1:5,7 para proporcionar un PGE calculado de 455. La cantidad de TMAC fue de 0,093 meq/100 g de los reactivos. El producto poliepoxídico tenía un PGE de 472, una viscosidad a 25°C de 1,71 Poises (solución al 40% en peso en butildioxitol)

15

20

25

409958

220



y un contenido de OH fenólico de 2,3 meq/100 g.

(6) Los materiales de partida fueron DPP-II y DGEB-II, empleados en una proporción ponderal de 1:1,85. La cantidad de catalizador (TMAC) fue de 0,23 meq/100 g
5 de DGEB + DPP. Esencialmente tal como se describe en el Ejemplo 1 los materiales de partida fueron combinados a 140°C, después de lo cual la temperatura descendió a 111°C. en 2 horas la temperatura fue aumentada a 190°C, y fue mantenida en este valor durante 2 horas más. Propiedades
10 del producto: PGE 2.745 (calculado 2.800), viscosidad 58,1 poises a 25°C (solución al 40% en peso en butildioxitol), color Gardner < 1 (solución al 40% en peso en butildioxitol), hidroxilo fenólico 14,4 meq/100 g.



409958

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de un producto poliepoxídico por condensación de un fenol polivalente a una temperatura de 120-200°C con un material de partida poliepoxídico que tiene un peso molecular menor que el del producto poliepoxídico, que está por debajo de 3.500 en presencia de 0 a 1% en peso, basado en el material de partida poliepoxídico, de un disolvente inerte que tiene un punto de ebullición a la presión atmosférica de al menos 140°C y que es miscible con el producto poliepoxídico y los reactivos, y estando por debajo de 1 : 1,05 la proporción inicial de grupos hidroxilo fenólicos a grupos epoxi, en que dicha condensación se efectúa en presencia de 0,05 a 2 miliequivalentes de un catalizador de halogenuro de amonio cuaternario por 100 g de material de partida poliepoxídico.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el material de partida poliepoxídico tiene un peso molecular entre 350 y 1.750.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en que la reacción de condensación se efectúa en presencia de 0 a 0,5 % en peso del disolvente inerte.

pe
5.12.72



409958

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, que se efectúa en ausencia de más de 0,2% en peso de disolvente.

5 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el catalizador se utiliza en una cantidad de 0,1 a 0,4 miliequivalentes por 100 g de material de partida poliepoxídico.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que la condensación se efectúa a una temperatura entre 140 y 190°C.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en que la condensación se efectúa a una temperatura entre 160 y 175°C.

8.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que la proporción inicial de grupos hidroxilo fenólicos a grupos epoxi es de 1:1,1 a 1:7,5 .

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en que dicha proporción inicial es de 1:1,5 a 1:2,5.

20 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el material de partida poliepoxídico es un glicidilpoliéter de un fenol divalente.

25 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en que el material de partida poliepoxídico es el di-

22 DIC 1972



409958

glicidiléter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano.

12.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el fenol polivalente es un bisfenol.

5 13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en que el bisfenol es 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano.

10 14.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el catalizador es halogenuro de tetraalcohilamonio.

15 15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, en que el catalizador es cloruro de tetrametilaminio.

16.- Un procedimiento para la preparación de un producto poliepoxídico.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 DIC. 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Poder

hey

19.12.72
MCM