

CASE 11/72

418878 SE



418878

Int. Cl.: 0 C08G

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RESINAS LIQUIDAS DE EPOXINOVOLACA", a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A., residente en 33, Via Grazioli MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de resinas líquidas de epoxinovolaca que tienen propiedades mejoradas. En particular el invento se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas líquidas de epoxinovolaca que presentan alto contenido de grupos epoxídicos, aptas para la producción de composiciones de revestimiento, adhesivos, resinas de colada, laminados y composiciones de moldeo.

Es sabido que las resinas fenólicas de novolaca pueden hacerse reaccionar con compuestos que introduzcan

19



- grupos epoxídicos (por ejemplo, epihalohidrinas, como la epiclorhidrina o el 3-cloro-1,2-epoxibutano) en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno (por ejemplo, una base inorgánica). Se obtienen como productos resinas de epoxinovolaca, o sea resinas epoxídicas de funcionalidad más alta;
5. véase "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición, volumen XIV/2 (1963), páginas 472-473. Estas resinas epoxídicas pueden ser convertidas, con agentes de curado, en productos macromoleculares. En calidad de agentes de
10. curado pueden usarse compuestos que reaccionen con los grupos epoxídicos, como las aminas, los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos o las poliamidas; véase "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición, volumen XIV/2 (1963), páginas 499 a 532.
15. En comparación con las resinas de epoxi-bisfenol tradicionales, las resinas de epoxinovolaca tienen mayor contenido de grupos epoxídicos (expresado como número de grupos epoxídicos por 1 mol de resina). Las resinas epoxídicas tradicionales, preparadas por lo general a partir de 2,2-bis-
20. (4-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina, no contienen más de dos grupos epoxídicos por molécula. Al ser curadas, las resinas de epoxinovolaca de mayor contenido de grupos epoxídicos dan productos con mayor densidad de enlaces reticulados y mejor resistencia a los productos químicos y al
25. calor. No obstante, las resinas de epoxinovolaca de alto contenido de grupos epoxídicos tienen la desventaja de la viscosidad excesivamente alta en comparación con las resinas epoxídicas líquidas tradicionales. Además, actuando según los procedimientos conocidos resulta difícil lograr la ete-



rificación completa o prácticamente completa de las resinas de novolaca y la conversión en grupos que contengan epóxido.

5. Un objeto del invento es pues proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de resinas líquidas de epoxinovolaca caracterizadas por alto contenido de grupos epoxídicos, escaso contenido de grupos de hidroxilo fenólicos y viscosidad baja, esta última del mismo orden de magnitud que la de las resinas líquidas de epoxibisfenol tradicionales.

10. Se ha descubierto, de acuerdo con este invento, que se obtienen resinas líquidas de epoxinovolaca dotadas de viscosidad muy baja sometiendo una mezcla que comprenda la resina fenólica de novolaca y un agente introductor de grupos epoxídicos a un proceso especial de purificación antes de la reacción.

15. El invento se refiere así a un procedimiento para la producción de resinas líquidas de epoxinovolaca por reacción de resinas fenólicas de novolaca con una epihalohidrina en presencia de una base inorgánica, caracterizada por :

20. a) mezclase y homogeneizanse una resina fenólica de novolaca con peso molecular medio de 220 a 300 aproximadamente y que tenga alrededor de 2,2 a 2,9 grupos de hidroxilo fenólicos por molécula y una epihalohidrina, usando unos 5 a 10 moles de epihalohidrina por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina fenólica de novolaca;
25. b) ponerse en contacto con kieselgur la mezcla homogenei

193



- zada, a temperaturas de unos 20 a 40° C, y a conti-
nuación separarse el kieselgur;
5. c) añadirse a la mezcla obtenida según b) una base inor-
gánica en el curso de una hora por lo menos, a tem-
peraturas de unos 80 a 115° C y utilizando una can-
tidad total de base tal que la relación del número
de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina de no-
volaca respecto al número de equivalentes de la base
sea aproximadamente de 0,68:1 a 0,75:1; y
10. d) separarse de la mezcla obtenida según c) la resina
líquida de epoxinovolaca.

El tiempo de contacto en b) es preferentemente
de 1 a 60 minutos. No se logra ventaja con tiempos de con-
tacto que excedan de 60 minutos.

15. Se ha comprobado que en este procedimiento prác-
ticamente todos los grupos de hidroxilo fenólicos de la re-
sina de novolaca se convierten en grupos epoxídicos, con
el resultado de formarse resinas líquidas de epoxinovolaca
que tienen viscosidades inusitadamente bajas.

20. En el procedimiento de este invento, se usan re-
sinas fenólicas de novolaca preparadas por condensación
de fenol con formaldehído y que tienen puntos de reblande-
cimiento de unos 25 a 35° C, pesos moleculares medios de
220 a 300 aproximadamente y alrededor de 2,2 a 2,9 grupos
de hidroxilo fenólicos por molécula. Estas resinas de no-
volaca se obtienen por condensación de fenol con formal-
dehído en relación molar de 1,6:1 a 1,9:1, aproximadamen-
te, a temperaturas de unos 80 a 110° C y en presencia, co-
mo catalizador, de un ácido inorgánico u orgánico, como
- 25.

19 SET



el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, el ácido fórmico, el ácido oxálico, el ácido acético o el ácido salicílico.

5. En calidad de epihalohidrina puede usarse cualquier halohidrina tradicional. Se prefiere particularmente la epiclorohidrina. Se prefiere la adición de unos 6 a 8 moles de epiclorohidrina por 1 equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina fenólica de novolaca.

10. En calidad de base inorgánica puede usarse un hidróxido, óxido o carbonato de metal alcalino o alcalino-térreo. Se usa de preferencia el hidróxido sódico. Por "kieselgur" se entienden productos obtenidos de la tierra de diatomáceas por trituración, secado, clasificación y, posiblemente, calcinación. Las preparaciones de kieselgur blanco que han sido sometidas a un tratamiento especial de calcinación para reducir su extensión superficial específica y para convertir ciertas impurezas en productos insolubles resultan particularmente adecuadas para el procedimiento de este invento. Pueden usarse, por ejemplo, los productos que se expenden con los nombres comerciales de
15. Celite, Dicalite y Randall.
- 20.

25. En el procedimiento de este invento se funde primeramente la resina fenólica de novolaca y luego se añade el compuesto introductor de grupos epoxídicos (de preferencia, epiclorohidrina). La cantidad de epiclorohidrina que se usa está dentro de los límites que se han indicado antes. Para conseguir la homogeneización satisfactoria de la mezcla la operación se realiza preferentemente a temperaturas elevadas, en particular alrededor de 40 a 70° C. Luego se enfría hasta unos 20 a 40° C la mezcla homogeneizada y

19 SET.



- se la trata, a estas temperaturas, con kieselgur. Para ello se mezclan alrededor de 100 partes en peso de la mezcla de resina de novolaca y epihalohidrina con unas 2 a 4 partes en peso de kieselgur. En este caso se prefiere especialmente un tiempo de contacto de unos 15 minutos. Luego se agita la composición y se la filtra. En una modalidad preferida del procedimiento de este invento, la mezcla de resina de novolaca y epiclolorhidrina se filtra por un filtro que contiene una capa de kieselgur. Se prefiere un tiempo de contacto de $1\frac{1}{2}$ minutos aproximadamente. En ese caso los mejores resultados se obtienen con kieselgur que presente un tamaño de partículas de unas 20 a 100 micras. Luego se añade a la mezcla reaccional tratada de esta manera una base inorgánica (de preferencia, hidróxido sódico), con el resultado de que se inicia la introducción de grupos epoxídicos. La base inorgánica se añade a la mezcla gradualmente, en el curso de una hora por lo menos y en general en el curso de tres a cuatro horas. La base inorgánica se utiliza preferentemente en forma de solución acuosa. La concentración de la base inorgánica en la solución acuosa no es particularmente crítica. Se obtienen buenos resultados con una solución acuosa de hidróxido sódico al 50% en peso, aproximadamente. Esta etapa se realiza a temperaturas de unos 80 a 115° C. La mezcla reaccional se calienta al punto de ebullición y el agua se destila de la mezcla reaccional junto con la epihalohidrina, con la cual forma una mezcla de ebullición azeotrópica. Una vez terminada la adición de la base inorgánica a la mezcla reaccional, se mantienen por unos 20 a 50 minutos las condiciones
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

19 SET. 1974



- de reacción indicadas antes. Al mismo tiempo se destila, bajo presión reducida (de preferencia, a unos 20 a 40 mm de Hg), la epihalohidrina no reaccionada. Por último se enfría el producto de la reacción. La resina de epoxinovolaca resultante se disuelve de preferencia en un disolvente orgánico. Disolventes particularmente preferidos para este fin son la metil-isobutilcetona, el tolueno, el benceno y el tetrahidronaftaleno. Luego se lava con agua la solución resultante de la resina de epoxinovolaca, para eliminar las sales de haluro inorgánicas que son productos secundarios del proceso. Para esta operación se usan de preferencia, con objeto de mejorar la separación de la sal, temperaturas elevadas, particularmente de 60 a 90° C. A continuación se separa la fase orgánica, se la seca, se la filtra y se la evapora hasta sequedad bajo presión reducida, con una temperatura en el recipiente de reacción de 150 a 170° C a lo sumo, para eliminar el disolvente.
- 5.
- 10.
- 15.

- Procediendo en las condiciones que aquí se han descrito se obtienen resinas líquidas de epoxinovolaca que muestran típicamente las propiedades siguientes :
- 20.

Color (número de Gardner)	1 a 3
Viscosidad a 25° C	13.000 a 20.000 cps
Peso de equivalentes de epóxido	170 a 190
Tiempo de gelificación	20 a 40 minutos.

- 25.
- El tiempo de gelificación se determina así: Se añaden 10 partes en peso de trietilentetramina a 90 partes en peso de resina, en un recipiente metálico de 250 cc de capacidad. Se deposita esta mezcla en un termostato a 25 ± 1° C. El tiempo entre la adición de la amina y el inicio de



la formación de gel se toma como tiempo de gelificación.

A continuación se ilustra el invento valiéndose de los ejemplos no limitativos que siguen.

EJEMPLO 1

5. Se cargan en un matraz provisto de agitador, condensador de reflujo, termómetro y tubo de admisión para gas inerte 440 partes en peso de una resina fenólica de novolaca que tiene las propiedades siguientes :

	Peso molecular	264
10.	Punto de reblandecimiento	25 a 28° C
	Viscosidad a 25° C en etanol al 50%	14 cps
	Índice medio de grupos hidroxílicos por molécula	2,6.

La resina fenólica de novolaca se obtiene de mane
15. ra conocida por condensación de fenol y formaldehído en relación molar de 1,7:1, en presencia de ácido oxálico como catalizador. Se mezcla la resina fenólica de novolaca, en el curso de unos 30 minutos, con 3000 partes en peso de epiclo
rohídrica, manteniendo la mezcla a 60° C. Luego se enfría la
20. mezcla hasta 25° C y se la filtra por una capa de kieselgur (Celite 545, de la Johns Manville) que tiene un tamaño de partículas de 20 a 80 micras. El espesor de la capa de kieselgur es de 8 mm y la rapidez con que pasa la mezcla por ella es de unos 200 g por minuto. La mezcla tratada de este
25. modo se calienta a 80-90° C en un matraz y luego se le añaden, en el curso de unas 3 horas, 520 partes en peso de solución acuosa saturada de hidróxido sódico. Al mismo tiempo se destila continuamente de la mezcla reaccional una mezcla de ebullición azeotrópica de agua y epiclo
rohídrica. Ter

19 SET. 1957



- minada la adición de la solución de hidróxido sódico, se excluye, por destilación bajo presión reducida y a temperatura de 150° C a lo sumo en el matraz, la epíclorohidrina que no ha reaccionado. El producto de reacción resultante se disuelve en 1200 partes de peso de metil-isobutil-cetona y se extrae a temperatura de 75 a 80° C, con 800 partes de agua, el cloruro sódico formado como producto secundario. Luego se decanta la fase orgánica y se la evapora bajo presión reducida, con una temperatura máxima de 160° C en el matraz. Se obtienen 650 partes en peso de una resina líquida de epoxinovolaca que tiene las propiedades siguientes :

Peso de equivalentes de epóxido	230
Viscosidad a 25° C	13.000 cps
Tiempo de gelificación a 25° C	25 minutos

15. EJEMPLO DE COMPARACION A

- Se cargan en un matraz provisto de agitador, condensador de reflujo y tubo de admisión para gas inerte 600 partes en peso de una resina fenólica de novolaca que tiene un punto de reblandecimiento de 28 a 32° C y una viscosidad de 25 centipoises en etanol al 50%, a 25° C. La resina fenólica de novolaca se prepara de manera conocida por condensación de fenol y formaldehído en relación molar de 1,6:1, en presencia de un ácido como catalizador y a temperaturas de 80 a 100° C. Se mezcla la resina fenólica de novolaca con 3600 partes en peso de epíclorohidrina, en el curso de 40 minutos y mientras se mantiene la temperatura de la mezcla a unos 50° C. Después del enfriamiento y el tratamiento con kieselgur como en el Ejemplo 1, se añaden 1480 partes en peso de solución saturada de hidró-

19 SET. 1972



5. xido sódico, a temperatura de 80 a 90° C. Se destilan, como en el Ejemplo 1, agua y epíclorohidrina. Una vez terminada la adición de la solución de hidróxido sódico, la relación del número de grupos de hidroxilo fenólicos al número de moles de hidróxido sódico es de 0,9:1. A continuación se destila bajo presión reducida y con un máximo de temperatura de 170° C en el matraz el exceso de epíclorohidrina. El producto obtenido se disuelve, se purifica y se aísla tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtienen 700 partes en peso de una resina líquida de epoxinovolaca que presenta las propiedades siguientes :
- 10.

Peso de equivalentes de epóxido	230
Viscosidad a 25° C	40.000 cps
Tiempo de gelificación a 25° C	10 minutos

15.

EJEMPLO 2

- Se carga un matraz provisto de agitador, condensador de reflujo y tubo de admisión de gas inerte con 300 partes en peso de la resina de novolaca fenólica mencionada en el Ejemplo de comparación A. Se añaden 1800 partes en peso de epíclorohidrina, en el curso de 40 minutos y a temperatura de 50° C. Después del enfriamiento y del tratamiento con kieselgur como en el Ejemplo 1, se lleva la temperatura de la mezcla a 80-90° C, se añaden 336 partes en peso de solución saturada de hidróxido sódico, en el curso de unas 3 horas, y se procede mientras tanto a una destilación como en los ejemplos anteriores. En este caso, la relación del número de grupos de hidroxilo fenólicos de la resina de novolaca al número de moles de hidróxido sódico es de 0,75:1. Se separa por destilación el exceso de epi-
- 20.
- 25.

19 SET. 1952



clorohidrina y se aísla la resina de epoxinovolaca como en el Ejemplo 1. Se obtienen 440 partes en peso de resina líquida de epoxinovolaca, con las propiedades siguientes :

	Peso de equivalentes de epóxido	185
5.	Viscosidad a 25° C	15.000 cps
	Tiempo de gelificación a 25° C	20 minutos

EJEMPLO DE COMPARACION B

Se carga un matraz provisto de agitador, condensador de reflujo y tubo de admisión para gas inerte con 215 partes en peso de la resina de novolaca fenólica descrita en el Ejemplo de comparación A. Se añaden 1500 partes en peso de epiclorohidrina, en el curso de 30 minutos y a temperatura de 50° C. En este caso se omite el tratamiento con kieselgur. Se añaden a los reactivos, en el curso de 3 horas, 260 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido sódico al 50 %, mientras se mantiene la temperatura a 80-90° C y se procede a la destilación como en los ejemplos anteriores. La relación del número de grupos de hidroxilo fenólicos de la resina de novolaca al número de moles de hidróxido sódico es de 0,7:1. Se elimina por destilación bajo presión reducida y con un máximo de temperatura de 170° C en el matraz el exceso de epiclorohidrina, se disuelve el producto de la reacción en 600 partes en peso de metil-isobutil-cetona y se extrae con 400 partes en peso de agua, a temperatura de 75 a 80° C, el cloruro sódico formado. Después de decantación, se evapora el disolvente orgánico bajo presión reducida y con una temperatura máxima de 170° C en el matraz. Se obtienen 190 partes en peso de una resina líquida de epoxinovolaca que presenta las propieda-

19



des siguientes :

Peso de equivalentes de epóxido	200
Viscosidad a 25° C	50.000 cps
Tiempo de gelificación a 25° C	10 minutos.

5.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana núm. 29426-A/72 del 20 de septiembre de 1972.

10.

1.- Un procedimiento para la producción de resinas líquidas de epoxinovolaca, por reacción de resinas fenólicas de novolaca con una epihalohidrina en presencia de una base orgánica, caracterizado por :

15.

a) mezclarse y homogeneizarse una resina de novolaca fenólica que tiene un peso molecular medio de 220 a 300 aproximadamente y presenta alrededor de 2,2 a 2,9 grupos de hidroxilo fenólico por molécula y una epihalohidrina, utilizando alrededor de 5 a 10 moles de epihalohidrina por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina fenólica de novolaca;

20.

b) ponerse en contacto con kieselgur, a temperaturas de unos 20 a 40° C, la mezcla homogeneizada y luego separarse el kieselgur;

25.

c) añadirse a la mezcla obtenida según b) una base inorgánica en el curso de 1 hora por lo menos y a temperaturas de unos 80 a 115° C, eligiendo una cantidad total de base tal que la relación del número de grupos de hidroxilo fenólicos de la resina de novolaca respecto al número de equivalentes de la base sea de

Handwritten signature or initials.



0,78:1 a 0,75:1, aproximadamente; y

d) separarse de la mezcla obtenida según c) la resina líquida de epoxinovolaca.

5. 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por ponerse en contacto, en la etapa b), 1000 partes en peso de la mezcla que comprende la resina de novolaca y la epihalohidrina con 2 a 4 partes en peso de kiesegur.

10. 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por importar en la etapa b) el tiempo de contacto de 1 a 60 minutos aproximadamente.

15. 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar alrededor de 6 a 8 moles de epiclorohidrina por 1 equivalente molar de grupos de hidroxilo en la resina fenólica de novolaca.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse como base inorgánica el hidróxido sódico.

20. 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por usarse como base inorgánica solución acuosa de hidróxido sódico al 45 a 51 % en peso aproximadamente.

25. 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse una resina fenólica de novolaca preparada por condensación de fenol con formaldehído en relación molar de 1,6:1 a 1,9:1 aproximadamente, en presencia de un ácido, orgánico o inorgánico, como catalizador.

8.- Un procedimiento para la producción de resinas líquidas de epoxinovolaca.

Nr



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 19 SET. 1973

p.a.

JÁIME ISERN

p.p.

~~_____~~
Firmado: JOSE F. NIETO

MIA.

N/