

PATENTE DE INVENCION

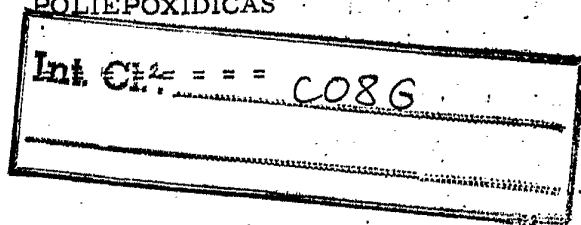
=====
Le A 15 683-Sp.

438045

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS
POLIEPOXIDICAS



Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de resinas por reacción del producto de esterificación del bisglicidiléter de un bisfenol y del semiéster de un ácido dicarboxílico insaturado con el anhídrido de un ácido dicarboxílico saturado o in

**POOR
QUALITY**

saturado. Estas resinas, combinadas con monómeros copolimerizables con ellas, son adecuadas para la producción de composiciones apropiadas para preparar composiciones de moldeo espesantes.

5 La obtención de composiciones de moldeo de poliéster, libres de pegajosidad, a partir de mezclas de poliésteres, insaturados, monómeros copolimerizables y óxidos, hidróxidos o sales de metal alcalinotérreos, los así llamados espesadores químicos, así como en caso dado materiales de carga y agentes auxiliares, ya pertenece desde hace tiempo al estado de la técnica. Tales composiciones de moldeo
10 se pueden endurecer por calentamiento bajo presión a piezas conformadas con muy buenas propiedades.

15 También es conocida la obtención de resinas de "ester devinilo" de muy rápido espesamiento, esterificando poliepóxidos, por ejemplo, bisglicidiléter de un bisfenol con ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, haciendo reaccionar los grupos alcohólicos secundarios del producto de esterificación con anhídridos de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados y mezclando el producto resultante con monómeros copolimerizables, óxidos o hidróxidos de metales alcalinotérreos y una reducida cantidad de agua (Patente US 3.466.259)
20 A los grupos carboxilo de semiéster libres les corresponde la función de provocar, por reacción con los óxidos o hidróxidos de metales, el deseado efecto espesador.

25 Entre los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados usuales según la patente US 3.466.259; se cuentan el ácido acrílico y metacrílico, ácido crotonico, ácido cinamónico y otros.

30 "Esteres de vinilo" de tipo similar se obtienen si, para la reacción con los poliepóxidos, en lugar de los ácidos monocarboxílicos insaturados, se emplean los semiésteres de acrilato o metacrilato de hidroxialquilo de los ácidos dicarboxílicos, el producto de reacción resultante se hace reaccionar con ulteriores anhídridos de ácidos

5 carboxílicos a "ésteres de vinilo", conteniendo grupos carboxilo, que entonces, mediante las medidas conocidas, se pueden elaborar a masas de resina de rápido espesamiento (Patente US 3,466,259). Como productos de partida adecuados para esta finalidad, se recomiendan tanto los semiésteres acrilato o metacrilato de hidroxialquilo como también los ácidos dicarboxílicos saturados, tales como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico, así como también los semiésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como, por ejemplo, ácido maléico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico y ácido itacónico.

10 Empleado para la reacción de los poliepóxidos, como componente ácido insaturado, el ácido acrílico o metacrílico, se está forzado, si se quiere evitar el gasto que implican las reacciones a presión y las pérdidas de ácido incontroladas que se presentan debido a los bajos puntos de ebullición de estos ácidos, a realizar la reacción a temperaturas relativamente bajas y de esta manera soportar los tiempos de reacción más largos que esto implica.

15 En la reacción de los poliepóxidos tanto con el mismo ácido acrílico y metacrílico, como también con los semiésteres de los acrilatos ó metacrilatos de hidroxialquilo y debido a la conocida tendencia del ácido acrílico y de sus derivados a la homopolimerización, existe siempre el peligro de que ya en esta etapa de reacción se presente un aumento indeseado del peso molecular y con ello de la viscosidad, que puede conducir hasta a una gelificación de la resina.

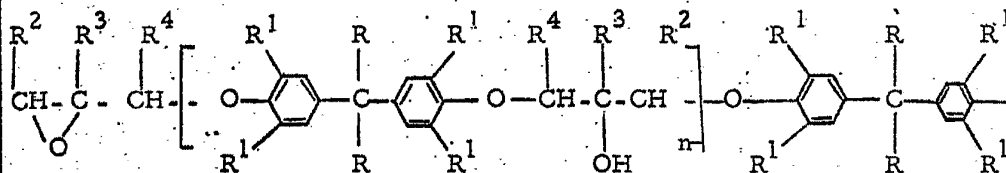
20 Las desventajas arriba mencionadas no se presentan según la presente invención si los poliepóxidos se esterifican con semiésteres de ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados, copolimerizables con estireno, y alcoholes monovalentes alifáticos o cicloalifáticos.

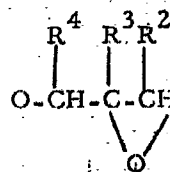
25 La reacción de los poliepóxidos con los semiésteres -

de ácidos dicarboxílicos α, β -cíclicamente insaturados se puede rea-
lizar a temperaturas entre 70 y 150°C, preferentemente entre 90 y -
130°C, en caso dado, en presencia de catalizadores. La ulterior reac-
ción con anhídridos de ácidos dicarboxílicos se efectúa en forma en si
conocida. Las resinas obtenidas tienen, sin embargo, la desventaja de
que sus soluciones en monómeros copolimerizables con óxidos o hidró-
xidos de metales alcalinotérreos no presentan ningun espesamiento o -
solo uno insuficiente.

Sorprendentemente se ha descubierto que se pueden ob-
tener resinas de espesamiento muy rápido, y a alta viscosidad, si la -
reacción entre los poliepóxidos y los semiésteres de los ácidos dicar-
boxílicos insaturados, se efectúa en presencia de reducidas cantidades
de óxidos o hidróxidos de metales alcalinos, preferentemente en presen-
cia de hidróxido sódico o potásico. La cantidad de los óxidos o hidróxi-
dos a emplear se puede variar en un amplio margen; sin embargo, se
recomienda emplear, por lo general, un 0,01 a 0,4 % en peso, referi-
do a la suma de los poliepóxidos. Los hidróxidos se pueden introducir
como tales o como soluciones acuosas. Al emplear soluciones acuosas
deberá retirarse el agua, sin embargo, lo más rápidamente posible -
de la mezcla de reacción para evitar una saponificación de los semiés-
teres.

Como poliepóxidos, en el sentido de la invención, se -
han de entender los bis-glicidiléteres del bisfenol A, del bisfenol Z, del
tetrametil-, tetracloro- o tetrabromobisfenol A, con un peso molecular
Mn (determinado osmométricamente por presión de vapor en dioxano) -
entre 340 y 1200, preferentemente entre 340 y 1000, de fórmula I





5 donde R significa un resto metilo o ambos sustituyentes R, que se encuentran en el mismo átomo de carbono, un resto $-(\text{CH}_2)_5$; R¹ significa sustituyentes metilo, cloro o bromo; R², R³ y R⁴ significan hidrógeno o restos metilo; bajo la condición de que como máximo uno de estos tres sustituyentes puede ser un resto metilo, y n representa 0, 1, 2 y 3.

10 Los bisglicidiléteres se pueden obtener también, en forma en si conocida, por reacción de los bisfenoles con epiclorhidrina, epibromhidrina, una metilepiclorhidrina o metilepibromhidrina, así como las correspondientes dihalógenohidrinas.

15 Compuestos α , β -etilénicamente insaturados, copolimerizables con estireno, adecuados para la obtención del semiéster a emplear para la ulterior reacción con el bisglicidiléter así obtenido, son, por ejemplo, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido itacónico, preferentemente sin embargo ácido fumárico y ácido maléico. Son especialmente adecuados los semiésteres del ácido fumárico que, como es sabido, se pueden obtener por transposición de semiésteres de ácido maléico en presencia de catalizadores de transposición, tales como por ejemplo, bromuros o yoduros de metal alcalino, piperidina, cloruro tionílico y otros. Alcoholes adecuados para la formación del semiéster son los alcoholes monovalentes alifáticos con 2 a 12 átomos de carbono o los alcoholes monovalentes cicloalifáticos con 5 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, etanol, propanol, isopropanol, butanol y sus isómeros, pentanol y sus isómeros, ciclohexanol y sus productos de sustitución, tal como 4-metil-ciclohexanol.

25 Anhidridos, adecuados para la esterificación que se realiza en la segunda fase de los grupos hidroxilo secundarios, son

5 tanto los anhídridos de ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos, por regla general con 8 - 10 átomos de carbono, tales como ácido ftálico, ácido tetrabromoftálico, ácido hexahidroftálico y ácido tetrahidroftálico, y los anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados con 4 - 10 átomos de carbono, tales como los anhídridos de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico, y también los anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados con 5 ó 6 átomos de carbono, tales como los anhídridos de ácido maléico, ácido citracónico y ácido itacónico. La cantidad de anhídrido deberá estar dimensionada de manera que
10 dé un índice de acidez entre 40 y 90, preferentemente entre 60 y 80.

Los monómeros agregados para la copolimerización - - comprenden los compuestos insaturados usuales en la tecnología de los poliésteres, conteniendo preferentemente grupos vinilo α -sustituídos - ó grupos alilo β -sustituídos, preferentemente estireno; pero también -
15 por ejemplo, los estirenos clorados y alquilados en el núcleo, pudiendo contener los grupos alquilo 1 - 4 átomos de carbono, tales como viniltolueno, divinilbenceno, α -metilestireno, terc. butilestireno, cloroestirenos; ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 2 - 6 átomos de -- carbono, preferentemente acetato de vinilo; vinilpiridina, vinilnaftaleno,
20 vinilciclohexano, ácido acrílico y ácido metacrílico y/o sus ésteres con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilos, anhídrido, semi- y diéster de ácido maléico con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohol, las semi- y diamidas o imidas cíclicas, tales como N-metilmaleinimida ó N-ciclohexilmaleinimida; los compuestos alílicos, tales como alilbenceno ó alilésteres, tales como -
25 acetato de alilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, fumarato de dialilo, carbonatos alílicos, carbonatos dialílicos, fosfato trialílico y cianurato trialílico.

La proporción en monómeros copolimerizables en la solución de resina sin reforzar y sin carga, asciende a un 10 - 60 % en
30

peso, preferentemente a un 30 - 50 % en peso.

Para evitar que la composición de resina copolimerizable polimerice prematuramente, se recomienda agregar a la composición, ya durante su preparación, un 0,001 - 0,1 % en peso de inhibidores de la polimerización o de antioxidantes. Agentes auxiliares adecuados de esta clase son, por ejemplo, los fenoles o los derivados fenólicos, preferentemente los fenoles estéricamente impedidos, que en las 5 - dos posiciones o con respecto al grupo hidroxilo fenólico contienen sustituyentes alquilo con 1 - 6 átomos de carbono, aminas, preferentemente acrilaminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales de cobre- 10 - de ácidos orgánicos, compuestos de adición de haluros de cobre (I) con fosfitos, tales como, por ejemplo, 4,4'-bis-(2,6-di-terc.butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-bencil-benceno, 4,4'-butiliden-bis-(6-terc.butil-m-cresol), 3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de dietilo, N,N'-bis-(β -naftil)-p-fenilen-diamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, fenil- β -naftilamina, 4,4'-bis-(α,α -dimetilbencil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-hidrocinaoil)-hexahidro-s-triazina, hidroquinona, p-benzoquinona, toluhidroquinona, p-terc.butil.pirocatequina, cloranilo, naftoquinona, naftenato de cobre, octoato de cobre, Cu(I)Cl/trifenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/tricloroetilfosfito, Cu(I)Cl/tripropilfosfito, p-nitrosodimetilanilina. 15 - 20

Otros estabilizadores adecuados se describen en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4^a edición, tomo XIV/1, - 25 - págs. 433-452, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961. Muy adecuada es, por ejemplo, la p-benzoquinona en una concentración de 0,01 a 0,05 % en peso, referido a la composición de resina.

Las composiciones de resina de la presente invención - 30 - contienen las cantidades usuales, preferentemente un 0,5 - 5 % en peso de iniciadores de la polimerización. Como tales son adecuados, por ejemplo, los peróxidos de diacilo, tales como peróxido diacético, peró

xido di-p-clorobenzoico, peroxiésteres, tales como terc.butilperoxiacetato, terc.butilperoxibenzoato, dicitclohexilperoxi-dicarbonato ó 2,5-dimetilhexan-2,5-diperectoato, alquilperóxidos, tales como bis-(terc.butilperoxibutano), peróxido dicumílico, peróxido terc.butilcumílico, hidroperóxidos tales como hidroperóxido cumílico, hidroperóxido terc.butilfílico, hidroperóxido de ciclohexanona, hidroperóxido de metiletilcetona, peróxidos de cetona tales como peróxido de acetilacetona o azoiso butirdinitrilo.

Los óxidos o bien hidróxidos de metales alcalinotérreos se agregan a las composiciones de resina de la presente invención en cantidades de 1,0 a 3,0 % en peso, preferentemente 1,3 a 2,5 % en peso, en caso dado junto con un 0,1 a 0,5 % en peso de agua, en cada caso referido a las composiciones de resina sin reforzar y sin cargar.

La obtención de las composiciones de resina de la presente invención se efectúa dejando reaccionar los bisglicidiléteres de los bisfenoles con los semiésteres de los ácidos dicarboxílicos α,β -etilenicamente insaturados bajo las condiciones arriba mencionadas hasta que el índice de acidez ha alcanzado un valor < 20 . La proporción entre los grupos epóxido del glicidiléter y los grupos carboxilo del semiéster deberá encontrarse entre 2:1,3 y 2:2, preferentemente entre 2:1,5 y 2:1,0 moles. La reacción se efectúa convenientemente bajo, o conduciendo a través, un gas-inerte, tal como por ejemplo, nitrógeno ó dióxido de carbono. Para la ulterior reacción se agrega, a la temperatura de reacción graduada, tanto anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático, de un ácido dicarboxílico alifático saturado o alifático insaturado, de manera que se obtenga un índice de acidez de 40 a 90, preferentemente de 60 a 80, y se mantiene a esta temperatura hasta que se haya presentado el índice de acidez deseado. También esta reacción se efectúa convenientemente bajo un gas inerte.

A continuación se disuelve la resina en los monómeros copolimerizables. Se obtienen composiciones de resina de baja viscosidad que, después de agregar los iniciadores e inhibidores de la polimerización, óxidos o hidróxidos de metales de la clase mencionada y los materiales de carga y/o de refuerzo, dan unas composiciones de moldeo excelentes.

El objeto de la invención son, por lo tanto, composiciones de resina adecuadas para la obtención de composiciones de moldeo espesables con espesadores químicos, que, además de los iniciadores e inhibidores de la polimerización usuales, contienen:

- a) 40 - 90 % en peso de una resina de un índice de acidez entre 40 y 90, que representan el producto de reacción de un poliepóxido de fórmula I con semiésteres de ácidos dicarboxílicos α, β -etilenicamente insaturados copolimerizables con estireno y alcoholes alifáticos o cicloalifáticos monovalentes y ulterior esterificación de los grupos alcohólicos secundarios formados por la abertura de anillo epoxi, con anhídridos de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, y
- b) 10 - 60 % en peso de monómeros copolimerizables.

Además otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de las resinas a), según el cual los bisglicidiléteres de fórmula I se hacen reaccionar con semiésteres de ácidos dicarboxílicos α, β -etilenicamente insaturados, copolimerizables con estireno y alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, monovalentes, en presencia de 0,01 a 0,4 % en peso de óxidos o hidróxidos de metal alcalino, referido a la suma de bisglicidiléter + semiéster, entre 70 y 150°C hasta que el índice de acidez alcanza un valor < 20 , después se agrega tanto anhídrido de un ácido dicarboxílico saturado o insaturado de manera que se calcule un índice de acidez teórico de 40 a 90 y la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura graduada hasta alcanzar el acidez deseado.

5

10

Las composiciones de resina, obtenidas según la presente invención, pueden recoger hasta un 300 % en peso, preferentemente un 50 a 200 % en peso, referido a la suma de los componentes a) y b), de materiales de refuerzo y de carga. Como tales son de mencionar - materiales inorgánicos, tales como espato pesado, carbonato de calcio, silicatos, arcillas, cretas, cal, carbón, amianto, vidrio, metales y materiales orgánicos, tales como algodón, sisal, yute, poliéster, poliámidas, preferentemente en forma de fibras. Con preferencia se emplean como material de refuerzo, fibras de vidrio en cualquier forma, especialmente también en forma de esteras.

15

20

Además, si se desea, se pueden agregar naturalmente pigmentos inorgánicos u orgánicos, colorantes, lubricantes y desmoldeantes, tales como estearato de zinc, absorbentes de los rayos ultravioleta, etc., en las cantidades usuales.

En comparación con las composiciones de prensado tradicionales, las masas obtenidas de las resinas de la presente invención se caracterizan por un rápido espesamiento y por un alto brillo superficial, propiedades mecánicas mejoradas, tales como por ejemplo, elevado alargamiento a la rotura. Debido a la baja viscosidad de las resinas antes del espesamiento es posible incorporar una proporción extraordinariamente alta de materiales de carga, con lo que la merma por polimerización se puede mantener dentro de límites estrechos.

25

30

Como espesados sin pegajosidad se pueden considerar - las resinas con una viscosidad $> 10^6$ cPoise.

Ejemplo 1

618 g de bisglicidiléter del bisfenol A (con un valor EV de 182, es decir, 182 g de bisglicidiléter contienen 1 mol de óxido epoxido), 446 g de semiéster isopropílico de ácido fumárico y 0,1 % en peso, referido a la suma de bisglicidiléter + semiéster de hidróxido sódico sólido, pulverizado, se agitan durante 10 horas, bajo atmósfera de -

5 nitrógeno, a 100°C bajo reflujo. Después de este tiempo asciende el índice de acidez a 16. A continuación se calienta rápidamente a 120°C y se agregan 190 g de anhídrido ftálico. Después de unos 10 minutos a 120°C se agregan 0,1 % en peso de hidróxido sódico, referido a la mezcla total, y la resina obtenida se disuelve en una proporción en peso de 1:1 en estireno. El índice de acidez de la solución de resina (1) estirénica al 50 % asciende a 40, su viscosidad a 150 cPoise, medido según DIN 53 015 a 20°C.

10 Para el espesamiento de las resinas se introducen y agitan 3 % en peso de pasta de peróxido de benzoilo (al 50 %), así como 1,5 % en peso de óxido de magnesio, en cada caso referido a la cantidad total de resina y el desarrollo de la viscosidad se sigue con un viscosímetro de Brookfield (typo HBT) (veáse la tabla más abajo).

Ejemplo 2 (Comparación)

15 Se repite el ejemplo 1 con la excepción de que en lugar del hidróxido sódico se emplean 0,5 % en peso, referido a la cantidad de resina total, de tioglicol de un catalizador usual para la abertura de anillo epoxido. Se obtiene una solución de resina 2 con un índice de acidez de 36 y una viscosidad de 157 cPoise, medido según DIN 53 015 a 20°C. Después del espesamiento se sigue también aquí el aumento de la viscosidad como en el ejemplo 1.

Viscosidad en cPoise, medido según DIN a 20°C después de días

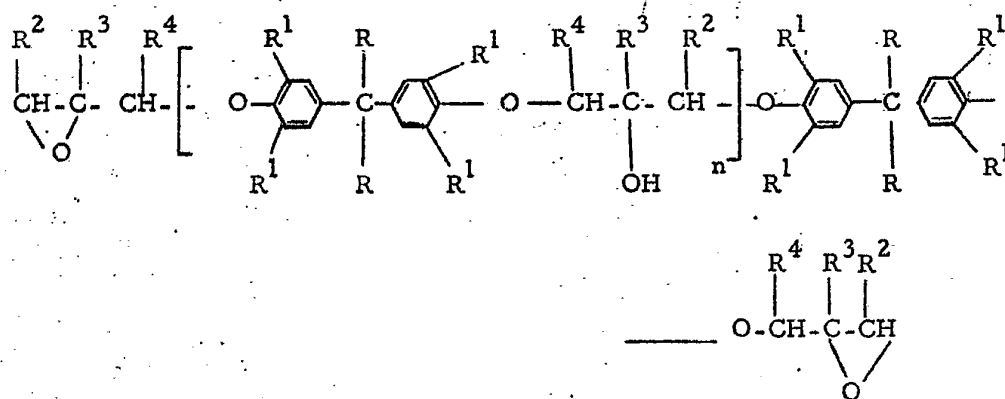
Día	1	2	3	4	5
Solución de resina 1	76 800	$1.54 \cdot 10^6$		$2.81 \cdot 10^6$	
"	" 2	1280	3400	9000	14 080
					20 800

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así

5 como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar, -
 que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de mo-
 dificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; -
 también se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de -
 Patente presentada en República Federal Alemana, con fecha 1 de junio
 de 1974, nº P 24 26 673.7; acogiéndose por lo tanto a los beneficios -
 que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que --
 constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa-
 tente de Invención por 20 años en España; sobre: Procedimiento para -
 10 la obtención de resinas poliepoxídicas; caracterizándose por lo siguien-
 te:

1. - Procedimiento para la obtención de resinas poliepoxídicas, en donde bisglicidiléteres de fórmula I



15

donde R significa un resto metilo o ambos sustituyentes R, que se en-
 cuentran en el mismo átomo de carbono representan, un resto $-(CH_2)_5$;
 R¹ significa metilo, cloro o bromo; R², R³ y R⁴ significan hidrógeno
 o metilo; bajo la condición de que como máximo uno de estos tres --
 sustituyentes puede ser un resto metilo; y n representa 0, 1, 2 y 3; -
 se hacen reaccionar con semiésteres de ácidos dicarboxílicos α, β -eti-
 lénicamente insaturados, copolimerizables con estireno y alcoholes ali-
 fáticos o cicloalifáticos, monovalentes, a 70 - 150°C, hasta que el ín-
 dice de acidez haya alcanzado un valor de 20; después se agrega tan-
 20 to anhídrido de un ácido dicarboxílico saturado o insaturado de manera

que se calcule la cantidad teórica de acidez de 40 a 90; y la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura graduada hasta que se alcance de acidez deseado; caracterizado porque la reacción del bisglicidiléter con los semiésteres, se efectúa en presencia de un 0,01 a 0,4 % - en peso de óxidos o hidróxidos de metales alcalinos, referido a la suma de bisglicidiléter + semiéster.

2. - Procedimiento para la obtención de resinas poliepo_xídicas tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. Firmados L. Gomez Acebo y Modet

