

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	454387	10	A 1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

(Case 32/75)

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		30496-A/75	19 Diciembre 1.975		Italia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA RESINA EPOXIDICA LIQUIDA"

71	SOLICITANTE (S)
	SOCIETA ITALIANA RESINE, S.I.R., S.p.A.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Via Grazioli, 33 MILAN (Italia)

72	INVENTOR (ES)
	Silvio VARGIU, Mario PITZALIS, Giancarlo CRESPOLINI, Gino GIULIANI.

73	TITULAR (ES)
	SOCIETA ITALIANA RESINE, S.I.R., S.p.A.

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

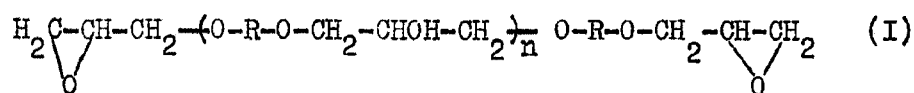
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de resinas epoxídicas líquidas mediante reacción de epíclorhidrina con 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano (bisfenol-A) en presencia de un hidróxido de metal alcalino.

5.

Este invento se refiere particularmente a la preparación de resinas epoxídicas líquidas de baja viscosidad y con un bajo contenido de cloro hidrolizable, correspondiente a la fórmula general:

10.



en donde

R es el radical bisfenílico de bisfenol-A (HO-R-OH) y

15.

"n" tiene un valor medio de 0 a 0,07, aproximadamente.

Las resinas epoxídicas líquidas constituyen productos valiosos que tienen muchos usos en el arte. Por ejemplo son útiles en el campo de las pinturas y revestimientos en general, o en los campos de los adhesivos y lingantes (pavimentos de cemento y bituminosos).

20.

Estas resinas también tienen aplicaciones en el campo de la electrónica (coladas, circuitos impresos, sellado y encapsulación de partes eléctricas) así como en muchos otros campos.

25.

Se conoce en el arte la fabricación de resinas epoxídicas líquidas alimentando una solución acuosa concentrada de hidróxido de metal alcalino en una solución de bisfenol-A en un exceso de epíclorhidrina.

- Estos métodos se llevan a cabo a la presión atmosférica o ligeramente inferior a esta temperatura, regulándose la temperatura de modo que se separe continuamente por destilación el agua, introducida con el hidróxido de metal alcalino, en forma de un azeotropo con la epíclorhidrina, utilizándose una cantidad de hidróxido de metal alcalino superior al valor estequiométrico.
- 5.

- Después de la adición del hidróxido de metal alcalino se separa todo el agua residual, se separa la epíclorhidrina sin reaccionar mediante destilación a la presión subatmosférica y se separa el cloruro de metal alcalino (subproducto de la reacción) disolviéndolo en agua o mediante filtración.
- 10.

- En la síntesis de resinas epoxídicas líquidas a partir de bisfenol-A y epíclorhidrina existen dificultades para obtener resinas de bajo peso molecular correspondientes a la fórmula (I), en donde "n" es cero, o, a lo sumo, un valor muy próximo a cero.
- 15.

- Las resinas epoxídicas líquidas obtenidas con métodos conocidos tienen por lo general un valor de "n" comprendido entre alrededor de 0,15 a 0,30, correspondiente a un equivalente epoxídico (gramos de resina que contiene un grupo epoxídico) de 190 a 210, y una viscosidad de 10.000 a 40.000 cps a 25°C.
- 20.

- Por consiguiente se han llevado a cabo intentos en el arte para reducir el valor de "n" en las resinas epoxídicas líquidas a través de diversos métodos, por ejemplo aumentando la relación molar entre la epíclorhidrina y el bisfenol-A en el medio reaccional. Sin embargo, no se han
- 25.

obtenido resultados completamente satisfactorios con respecto al peso molecular y viscosidad de las resinas producidas.

Como se sabe es desventajosa una elevada viscosidad por cuanto crea dificultades en diversas aplicaciones,

5. como, por ejemplo, en la colada, y en donde se utilizan rellenos inertes.

Las resinas epoxídicas líquidas obtenidas siguiendo métodos conocidos contienen cantidades relativamente elevadas de cloro hidrolizable. Como resultado estas resinas

10. tienen un breve tiempo de elaborabilidad cuando se endurecen con aminas.

Los breves períodos de elaborabilidad dan por resultado una elevada liberación de calor durante el endurecimiento que puede crear tensiones internas en los artículos

15. manufacturados que son particularmente perjudiciales en aplicaciones en el campo de los componentes electrónicos (formación de fisuras y fracturas) y en el de las pinturas, que resultan atacadas fácilmente por los agentes corrosivos.

Los métodos para la preparación de resinas epoxídicas líquidas descritos anteriormente dan por resultado

20. rendimientos de reacción relativamente bajos y las resinas así obtenidas contienen cantidades bastante superiores de sub-productos. Estos últimos no se ven implicados en la reacción de endurecimiento de la resina, sino que permanecen

25. como sustancias inertes en los artículos manufacturados, afectando por tanto adversamente sus características mecánicas, térmicas y eléctricas y limitando los campos de aplicación. Por ejemplo, en el campo de los componentes electrónicos resulta particularmente perjudicial la formación de

burbujas con la consiguiente discontinuidad de la estructura del artículo manufacturado, mientras que en las pinturas resulta perjudicial el arrugado y la formación de grietas y otros defectos.

5. Ahora se ha descubierto que es posible eliminar, o cuando menos reducir en gran parte, estos inconvenientes, y preparar, con elevados rendimientos de reacción, resinas epoxídicas líquidas con bajos valores de equivalente epoxídico y viscosidad, con un contenido de cloro hidrolizable extremadamente bajo y con elevados valores de tiempo de elaborabilidad cuando se endurecen con aminas. Así pues, el invento proporciona un procedimiento para la preparación de una resina epoxídica líquida mediante reacción de epiclorhidrina con bisfenol-A en presencia de un hidróxido de metal alcalino, que se caracteriza por:
10. (a) alimentar gradualmente una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino en una mezcla de epiclorhidrina y bisfenol-A en una relación molar de, por lo menos, 10:1, hasta que la relación entre los moles de hidróxido de metal alcalino alimentado y el número de grupos
15. hidroxílicos fenólicos en dicha mezcla está comprendida entre 1:1 y 1,05:1, mientras que se mantiene el medio reaccional al punto de ebullición, separar por destilación el agua en forma de una mezcla azeotrópica con epiclorhidrina y reciclar la epiclorhidrina destilada en el medio reaccional,
20. ajustándose la adición del hidróxido de metal alcalino y las condiciones de destilación de modo que se mantenga en el medio reaccional un contenido de agua líquida de 0,1 a 0,7% en peso y un valor pH comprendido entre 7 y 9; y
25. (b) recuperar la resina epoxídica líquida de los productos

de reacción.

De preferencia la relación molar epiclorhidrina/bisfenol-A no debe exceder de 15:1. Los valores de dicha relación que son inferiores a 10:1 no proporcionan resinas epoxídicas con las características deseadas, especialmente con respecto a los valores de la viscosidad y contenido de cloro hidrolizable. Por otra parte no se obtienen mejoras apreciables utilizando relaciones de epiclorhidrina/bisfenol-A superiores a 15:1.

5.

10.

Los mejores resultados se obtienen manteniendo dicha relación a un valor comprendido entre 12:1 y 13:1.

15.

La solución acuosa de hidróxido de metal alcalino se alimenta hasta que la relación entre los moles de hidróxido de metal alcalino y el número de grupos hidroxílicos fenólicos está comprendida entre 1:1 y 1,05:1, de modo que no favorezca aquellas reacciones secundarias que dan lugar a la formación de sub-productos indeseables. Debe hacerse constar que es usual en el arte el empleo de un gran exceso de hidróxido de metal alcalino con respecto al valor estequiométrico (típicamente un exceso de 10-20%), con el objeto de reducir el contenido de cloro hidrolizable en la resina epoxídica, con las consiguientes disminuciones del rendimiento y formación de sub-productos indeseables.

20.

25.

De preferencia se utiliza una solución acuosa concentrada de hidróxido de metal alcalino, por ejemplo una solución que contiene de 40 a 50% en peso de dicho hidróxido.

El hidróxido es, de preferencia, hidróxido sódico o potásico.

La característica fundamental del procedimiento

de este invento consiste en mantener una cantidad de agua comprendida entre 0,1% y 0,7% en peso y un valor pH entre 7 y 9 en el medio reaccional, durante la adición del hidróxido de metal alcalino.

5. Se ha descubierto, en efecto, que el empleo de contenidos de agua superiores a la gama indicada conducen a la producción de resinas epoxídicas con valores excesivamente elevados de peso molecular y viscosidad. Estas resinas tienen, típicamente, una viscosidad superior a 8.000 cps a 25° C.
10. Por otra parte, el empleo de un valor de pH superior a 9 conduce a efectos indeseables similares a los que se encuentran en los métodos conocidos en el arte en donde se utiliza hidróxido de metal alcalino en exceso.
15. Los mejores resultados se obtienen manteniendo en el medio reaccional un contenido de agua de 0,4 a 0,6% en peso y un valor pH comprendido entre 7 y 8.
20. El agua se separa continuamente del medio reaccional en forma de una mezcla azeotrópica con epíclorhidrina; los vapores así producidos se condensan con separación en dos fases, siendo descartada la fase acuosa y reciclada la fase de epíclorhidrina al medio reaccional.
25. La velocidad de alimentación de la solución y la velocidad de evaporación del agua (agua de reacción y la introducida con el hidróxido de metal alcalino) se ajustan de modo que se mantenga el contenido de agua y el pH de la masa reaccional dentro de las gamas de valores antes definidos. La adición del hidróxido de metal calina acuoso se efectúa, por lo general, en un período de 3 a 6 horas.
- En la práctica se ha descubierto que estas condi-

ciones se obtienen más fácilmente cuando se hierve la masa reaccional a una presión de 150 a 350 mm de Hg., y a una temperatura de 70 a 90°C. Se ha descubierto asimismo que los mejores resultados, con respecto a todas las características

5. de la resina epoxídica líquida, se obtienen evitando, tanto como sea posible, el contacto de la masa reaccional con el cloruro de metal alcalino obtenido como un sub-producto de la reacción.

10. Para este fin la masa reaccional puede circular continuamente a través de un filtro autolimpiante o una centrífuga, dispuesto en el exterior de la zona de reacción. Esta operación se facilita por el hecho de que, en vista de las condiciones de elaborabilidad, el cloruro de metal alcalino precipita en forma cristalina y, por consiguiente, 15. puede separarse sin excesiva dificultad.

Una vez completada la adición de hidróxido de metal alcalino es conveniente, por lo general, mantener la masa en ebullición durante un período de tiempo de 10 a 20 minutos, separándose de este modo el agua residual.

20. Por último se recupera la resina epoxídica líquida de los productos de reacción siguiendo métodos convencionales. Así pues, por ejemplo, puede adicionarse agua a los productos de reacción para lavar el cloruro de metal alcalino. Luego se separa la fase acuosa de la fase orgánica 25. constituida por una solución de la resina epoxídica líquida en epiclorhidrina. Obviamente esta operación puede no ser necesaria cuando se separa el cloruro de metal alcalino en el curso de la reacción.

Luego se separa por destilación la epiclorhidrina

sin reaccionar y por lo general es conveniente separar por filtración el residuo de destilación para eliminar cualquier compuesto inorgánico presente.

5. Las resinas epoxídicas líquidas así obtenidas corresponden a la fórmula (I) con un valor medio de "n" de cero a 0,07, correspondiente a un valor equivalente epoxídico de 170 a 180.

10. Estas resinas tienen una viscosidad comprendida entre 6.000 y alrededor de 8.000 cps, medido a 25° C, y un contenido de cloro hidrolizable de 0,1 a 0,45% en peso cuando se utiliza una cantidad estequiométrica de hidróxido sódico y de 0,1 a 0,02% en peso cuando se utiliza una cantidad molar de dicho hidróxido sódico de hasta el 5% en exceso de la cantidad estequiométrica.

15. El valor del tiempo de elaborabilidad, medido a 25° C sobre una mezcla de 90 partes de resina y 10 partes de tricilentotramina, es del orden de 40-60 minutos cuando el contenido de cloro hidrolizable en la resina epoxídica líquida está comprendido entre 0,1 y 0,45% en peso, y se eleva a 90-100 minutos cuando dicho contenido de cloro hidrolizable está comprendido entre 0,1 y 0,02% en peso.

20. Los rendimientos de la reacción basados en la epoclorhidrina convertida son, en cada caso, del 95% o más, mientras que en métodos conocidos, en donde se utiliza un exceso de hidróxido sódico de 10-20% sobre el valor estequiométrico, estos rendimientos son del orden del 85-90%.

#### EJEMPLOS 1 a 13.

Se utiliza un aparato que comprende un recipiente de reacción (matraz), agitador mecánico, calentador eléctrico

co, columna de destilación, condensador, separador para el destilado de epíclorhidrina-agua equipado con un sifón para reciclar la epíclorhidrina, y un sistema para regular la presión en el recipiente de reacción.

5. Se introdujeron en el matraz 3.000 partes en peso de epíclorhidrina y 585 partes en peso de bisfenol-A (relación molar 12,6:1).

La presión en el aparato se regula al valor deseado y se calienta gradualmente la masa hasta el punto de ebullición.

10. Luego se introducen gradualmente, durante un período de unas 5 horas, 420 partes en peso de una solución acuosa al 49% en peso de hidróxido sódico. Una vez completada esta adición la relación del número de moles de hidróxido sódico adicionados al número de grupos hidroxílicos fenólicos es de 1,00 : 1.

Durante la adición de hidróxido sódico se separa el agua de la masa hirviente en forma de una mezcla azotrópica con epíclorhidrina. Se condensan los vapores resultantes, se recicla la fase de epíclorhidrina y se descarga la fase acuosa.

20. En cada caso las condiciones se regulan de modo que se mantenga el contenido de agua de la masa reaccional al valor deseado.

25. Después de la adición del hidróxido sódico se mantiene la masa en ebullición durante otros 15 minutos. Luego se adicionan unas 500 partes en peso de agua, se agita la masa durante 20 minutos y se separa la fase acuosa mediante decantación, operando a unos 50° C.

Se destila la fase orgánica, primero a la presión atmosférica y luego a presión subatmosférica (unos 10 mm de Hg) para separar completamente la epiclorhidrina sin reaccionar.

5. Por último se filtra el residuo de destilación para separar cualquier sal inorgánica residual, utilizando tierra de diatomeas en calidad de coadyuvante de filtración.

Se prueba la resina epoxídica líquida así obtenida para determinar sus propiedades y los resultados se exponen

10. en la Tabla.

Mas particularmente en dicha tabla se expone:

- con (A) la presión operativa en mm de Hg;
- con (B) la temperatura de la masa reaccional;
- con (C) el pH medio de la masa reaccional;
- 15. - con (D) el porcentaje medio en peso del agua presente en forma líquida en la masa reaccional, llevándose a cabo la determinación con el método de Karl Fischer;
- con (E) la relación de destilación expresada en cc de destilado por hora.

20. Los valores expuestos en la Tabla con (A), (B), (C), (D) y (E) se toman durante la adición del hidróxido sódico acuoso.

En dicha Tabla se expone:

- .. -con (F) la viscosidad de la resina epoxídica a 25° C
- 25. expresada en cps;
- con (G) el equivalente epoxídico de la resina, tal como se ha definido anteriormente;
- con (H) el valor correspondiente de "n" con referencia a la fórmula (I);

- con (I) el contenido de cloro hidrolizable expresado como un porcentaje en peso de la resina;

El ejemplo I es comparativo por cuanto que el contenido de agua en la masa reaccional es inferior al valor mínimo.

5.

Los ejemplos 9 a 13 son también comparativos por cuanto el contenido de agua citado es superior al límite máximo.

Los ejemplos 2 a 8 se llevaron a cabo según el procedimiento del invento.

10.

Tabla

<u>Ejemplo</u>	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	
1	760	112	7,0	0	500	10700	190	0,14	0,68	
2	250	86	7,8	0,1	1000	7965	176	0,04	0,45	
15.	3	250	82	7,9	0,22	440	7843	180	0,07	0,29
4	200	75	6,7	0,24	1100	7578	181	0,07	0,28	
5	350	90	7,5	0,25	490	7107	178	0,05	0,15	
6	160	70	8,0	0,25	1120	6924	170	0	0,16	
7	160	70	7,2	0,43	500	6127	173	0,02	0,12	
20.	8	250	80	8,8	0,58	150	6200	170	0	0,12
9	350	90	10	0,8	92	9800	186	0,11	0,61	
10	450	100	9,2	1,1	84	10200	194	0,17	0,95	
11	250	80	7,6	1,4	113	10120	189	0,13	0,85	
12	760	110	14	4,1	190	11519	185	0,10	0,80	
25.	13	760	115	-	5,0	140	-	192	0,15	0,95

EJEMPLO 14 (Comparativo)

Se repite el ejemplo 1, utilizando una cantidad molar en exceso al 5% de hidróxido sódico con respecto al número de grupos hidroxílicos fenólicos en el bisfenol-A

alimentado.

5. Se obtiene una resina epoxídica líquida con un contenido de cloro hidrolizable del 0,3% en peso, mientras que las otras características de dicha resina permanecen prácticamente inalteradas.

EJEMPLOS 15-21

10. Se repiten los ejemplos 2 a 8 utilizando una cantidad molar al 5% en exceso de hidróxido sódico con respecto al número de grupos hidroxílicos fenólicos en el bisfenol-A alimentado.

Las resinas epoxídicas líquidas se obtienen con un contenido de cloro hidrolizable comprendido entre 0,02 y 0,09% en peso, mientras que las otras características permanecen prácticamente inalteradas.

15. EJEMPLOS 22-26 (comparativos)

Se repiten los ejemplos 9 a 13 utilizando una cantidad molar en exceso del 5% de hidróxido sódico con respecto al número de grupos hidroxílicos fenólicos en el bisfenol-A alimentado.

20. Las resinas epoxídicas líquidas se obtienen con un contenido de cloro hidrolizable de 0,1 a 0,4% en peso, mientras que las otras características permanecen invariables.

25. En los ejemplos 14 y 22-26 el color Hazen de la resina epoxídica líquida es del orden de 200; en los ejemplos 15-21 el color Hazen es del orden de 80-120.

EJEMPLO 27.

Se utiliza el aparato descrito en los ejemplos precedentes, llenándose el matraz con 3.000 partes en peso

de epíclorhidrina y 585 partes en peso de bisfenol-A (relación molar 12,6:1).

La presión en el aparato se regula a 160 mm de Hg y la mezcla se calienta hasta el punto de ebullición.

5. Durante 5 horas se introducen, gradualmente, 439 partes en peso de una solución acuosa al 49% en peso de hidróxido sódico, siendo luego la relación entre los moles de hidróxido sódico alimentado y el número de grupos hidroxílicos de 1,048:1. Durante esta adición se separa el agua en forma de un azeotropo con epíclorhidrina y se recicla la epíclorhidrina destilada.

10. Además el cloruro sódico que se forma como un subproducto de la reacción se separa mediante la circulación de la masa reaccional continuamente a través de una centrífuga dispuesta fuera del reactor.

Después de la adición de la solución de hidróxido sódico se separa por destilación la epíclorhidrina sin reaccionar y se filtra el residuo de destilación en la forma ya descrita.

20. De este modo se obtiene una resina epoxídica líquida que tiene las características siguientes:

- |   |       |
|---|-------|
| - equivalente epoxídico:                          | 172   |
| - viscosidad a 25° C (cps):                       | 7.000 |
| - cloro hidrolizable (% en peso):                 | 0,003 |
| 25. - tiempo de elaborabilidad a 25° C (minutos): | 100   |
| - color Hazen :                                   | 60    |
| - sustancias volátiles (% en peso):               | 0,6   |

El rendimiento de la reacción es igual al 95,3% del teórico.

La resina epoxídica líquida viene representada por la fórmula (I) con "n" igual a 0,014.

EJEMPLO 28.

5. Se repite el ejemplo 27, alimentándose 420 partes en peso de una solución acuosa al 49% en peso de hidróxido sódico.

La resina epoxídica así obtenida tiene un contenido de cloro hidrolizable igual a 0,06% en peso, mientras que las otras características quedan prácticamente inalteradas.

10.

= . =

REIVINDICACIONES

=====

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente italiana núm. 30496-A/75 del 19.12.75.

20. 1.- Un procedimiento para la preparación de una resina epoxídica líquida, mediante reacción de epiclorhidrina con bisfenol-A en presencia de un hidróxido de metal alcalino, caracterizado por (A) alimentar gradualmente una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino en una mezcla de epiclorhidrina y bisfenol-A en una relación molar de por lo menos 10:1, hasta que la relación entre los moles de hidróxido de metal alcalino alimentado y el número de grupos hidroxílicos fenólicos en dicha mezcla está comprendida entre 1:1 y 1,05:1, mientras que se mantiene el medio reaccional al punto de ebullición, separar por destilación el agua en forma de una mezcla azeotrópica con epiclorhidrina y reciclar la epiclorhidrina destilada en el medio reaccional, ajustándose la adición de hidróxido de metal alcalino y las condiciones
- 25.

de destilación de modo que se mantenga en el medio reaccional un contenido de agua líquida de 0,1 a 0,7% en peso y un valor pH entre 7 y 9; y

(b) recuperar la resina epoxídica líquida de los productos de reacción.

5.

2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha relación molar entre epiclorhidrina y bisfenol-A no excede de 15:1.

10. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicha relación molar entre epiclorhidrina y bisfenol-A está comprendida entre 12:1 y 13:1.

15. 4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho hidróxido de metal alcalino es hidróxido sódico o potásico.

20. 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha solución acuosa contiene del 40 al 50% en peso de hidróxido de metal alcalino.

6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho contenido de agua se mantiene a un valor comprendido entre 0,4 y 0,6% en peso y dicho pH a un valor entre 7 y 8.

25. 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha solución acuosa se adiciona durante un período de 3 a 6 horas.

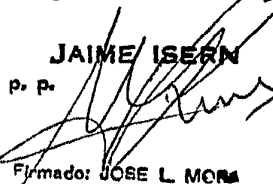
8.- Un procedimiento, de conformidad con cualquier-

ra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el medio reaccional se hierve a una temperatura comprendida entre 70<sup>o</sup> y 90<sup>o</sup> C y a una presión de 150 a 350 mm de Hg.

5. 9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el medio reaccional se mantiene en ebullición durante un período de 10 a 20 minutos una vez completada la adición de hidróxido de metal alcalino, separándose así por destilación el agua residual presente en dicho medio.
10. 10.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque durante dicha adición se hace circular continuamente dicho medio reaccional a través de un filtro autolimpiante o una centrifuga, con lo que se separa sustancialmente el cloruro de metal alcalino que se forma como un sub-producto de la reacción.
15. 11.- Un procedimiento para la preparación de una resina epoxídica líquida.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 Diciembre 1976

p.a.

**JAIME ISERN**  
p. p.  
  
Firmado: JOSE L. MORA

mpc.