

2 2 8 5 2 2



228522

MEMORIA DESCRIPTIVA

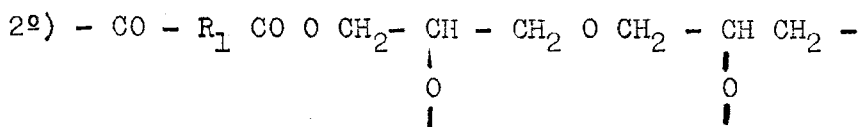
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA A FAVOR DE LA SOCIÉTÉ ANONYME DES MANUFACTURES DES GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-GOBAIN, CHAUNY ET CIREY, DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (FRANCIA), 1 bis, Place des Saussaies,

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE NUEVAS RESINAS ARTIFICIALES".

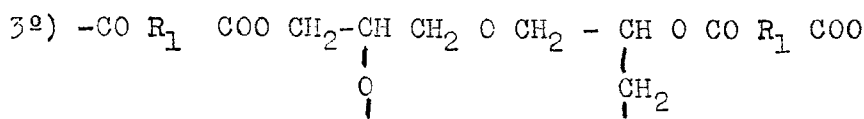
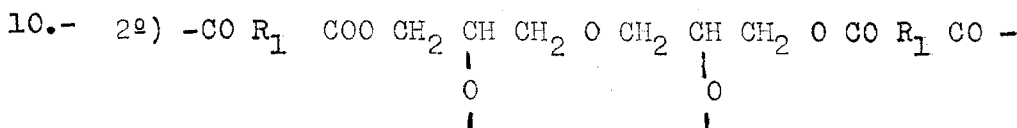
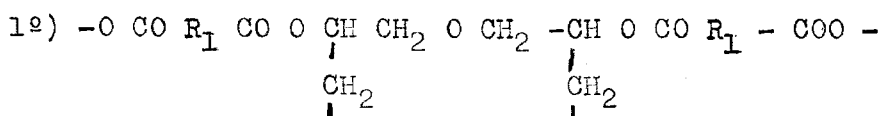
-----





Con esta proporción, las uniones libres son del tipo: CH<sub>2</sub>- , O-, COO-, y CO-.

5.- c) En fin, si se colocan 2 moléculas de anhídrido para 1 molécula de diglicidiléter, son posibles 3 encadenamientos, a saber:



15.- Con estas proporciones, las uniones libres son, pues, como precedentemente, del tipo: CH<sub>2</sub> -, O-, COO-, y CO-,

Hay que observar que estos diferentes encadenamientos moleculares no poseen todos la misma probabilidad, pero son, sin embargo, susceptibles de intervenir todos.-

20.- La polimerización del diglicidiléter no es prácticamente posible en ausencia total de anhídrido de diácido en las condiciones operatorias semejantes a las de la presente invención.-

25.- Se hace posible en las mezclas de diglicidiléter y de anhídridos de diácidos muy pobres en anhídrido. Pero las mezclas que contienen una cantidad de anhídrido inferior a 1 molécula para 2 moléculas de diglicidiléter no conducen sino a materias líquidas o poco duras que pueden, por ejemplo, ser el punto de partida de nuevas condensaciones

30.- que conduzcan a resinas duras.-



5.- Cuando el diglicidiléter y el anhídrido son mezclados en proporciones cercanas a proporciones equimoleculares (tipo b más arriba), la condensación es más rápida y conduce a resinas duras que pueden ser utilizadas de por sí en un gran número de aplicaciones.-

10.- Si se aumenta todavía la proporción de anhídrido, los encadenamientos moleculares corresponden entonces en parte o principalmente a los indicados en (c) más arriba y se obtienen resinas cada vez más duras y también cada vez menos coloreadas, lo que, se concibe, es una ventaja considerable.-

15.- De una forma general, las condensaciones que constituyen el objeto de la invención pueden hacerse sin catalizador. Empero, la Solicitante ha descubierto que un gran número de catalizadores aceleran las reacciones. Se pueden citar a este respecto como particularmente eficaces, la trietanolamina, los alcoholatos metálicos como por ejemplo el isopropilato de aluminio. Estos catalizadores aceleran mucho la reacción de condensación, pero conducen a resinas

20.- coloreadas, lo que puede ser un inconveniente para ciertas aplicaciones. Si se desean obtener resinas incoloras, es preferible recurrir a catalizadores elegidos entre los compuestos que encierran el grupo:



30.- como las amidas, los uretanos y más particularmente sus derivados cíclicos como la oxazolidona así como sus derivados substituídos sobre el nitrógeno (hidroxiétil-oxazolidona por ejemplo), la ftalimida, la succinimida, el carbonato de etilenoglicol y sus derivados clorosos, la urea, etc.



X

Estos catalizadores de función - C - N son particularmente  
#  
0

útiles, porque aceleran las reacciones permitiendo la obtención de resinas incoloras y perfectamente transparentes

- 5.- Estos catalizadores pueden ser utilizados en proporciones muy variables. La cantidad apropiada de catalizador depende del tipo de reacción considerada y de la duración de condensación que se desee respetar. De un modo general, se puede decir que las proporciones de catalizador más corrientes desde el punto de vista industrial estarán comprendidas entre 0,1 y 5 % en peso en relación al peso del diglicidiléter utilizado.-

- 15.- En lo que se refiere a los anhídridos de poliácidos susceptibles de ser condensados con el diglicidiléter según el procedimiento de la invención, es preferible elegir aquellos que presenten frente al diglicidiléter una solubilidad suficiente, a fin de tener un medio reaccional más homogéneo. Este es el caso por ejemplo de los anhídridos ftálicos, tetrahidroftálico, endometilenotetrahidroftálico.-

- 20.- Por el contrario, los derivados policlorados del anhídrido ftálico son menos indicados, porque no presentan una solubilidad suficiente frente al diglicidiléter. Los anhídridos de diácidos alifáticos saturados • no, como
- 25.- por ejemplo los anhídridos maléicos y succínicos convienen igualmente, pero para ciertas aplicaciones solamente, puesto que conducen a resinas fuertemente coloreadas.-

- 30.- Conviene observar que las condensaciones contempladas por la presente invención se efectúan sin eliminación de agua ni desprendimiento de gas, lo que favorece la obtención de productos exentos de burbujas.-

./.



- Por otra parte, las resinas de acuerdo con la invención están exentas de funciones OH ó CO OH, lo que les confiere una buena resistencia a los agentes químicos y a la humedad. De un modo general, las resinas contempladas por
- 5.- la invención presentan una buena transparencia, y en muchos casos, una ausencia completa de coloración. Por otro lado, por el hecho de que antes de la condensación la mezcla de diglicidiléter y de anhídrido de poliácido es perfectamente líquida, la impregnación con esta mezcla de productos
- 10.- porosos o fibrosos se encuentra facilitada grandemente. Además, esta buena fluidez antes de la condensación autoriza las realizaciones de moldeado por colada absolutamente exenta de burbuja, incluso para formas relativamente complicadas.-
- 15.- Conviene notar que la duración de la polimerización es función del tamaño del objeto a moldear, de su espesor y de la composición de la mezcla en reacción.-

A continuación se citan varios ejemplos de realización de la invención con materias primas y catalizadores

20.- de naturaleza y de proporciones variadas.-

Ejemplo 1.-

Se mezcla diglicidiléter y anhídrido ftálico en las proporciones indicadas en el cuadro I que aparece más adelante. Se añade a cada mezcla el 1% en peso de oxazolidona-2, en relación al diglicidiléter y se lleva la mezcla

25.- a 125° agitándola, afluye entonces la resina todavía muy fluida en un molde y se continúa la polimerización a 125° durante los tiempos indicados en el cuadro, que da en cada caso el aspecto de los productos obtenidos. La primera columna del cuadro indica las proporciones moleculares de

30.- una relación simple correspondiente aproximadamente a las



5.- proporciones de anhídrido y de diglicidiléter utilizadas. Los tiempos de polimerización indicados en el cuadro I no implican que sea necesario para todas las resinas calentar durante tan largo tiempo, sino que muestran solamente, a fines comparativos, el aspecto de los productos después de un tiempo de calentamiento determinado.

CUADRO I

10.-	Proporciones: moleculares : anhid/éter :	Diglicidiléter : :	Anhídrido : : ftálico :	Tiempos : :(horas) :	Observaciones
		5 g	0 g	65	no existe polimerización.
		5	1	15	producto fluido incluso después 50 h.
		5	2	15	substancia muy blanda.
	<u>1/2</u>				
15.-		5	3	15	substancia un poco blanda relativamente transparente y poco coloreada.
		5	4	15	substancias muy dura débilmente coloreada.
	<u>1/1</u>	5	5	15	substancia dura casi incolora.
20.-		5	6	15	substancia dura casi incolora buena transparencia.
		5	7	15	substancia muy dura incolora, de excelente transparencia
		5	8	15	substancia muy dura
		5	9	15	" " "
		5	10	15	" " "
25.-	<u>2/1</u>	5	11	15	" " "

Ejemplo, 2.-

30.- Se mezclan en frío 10 grs. de diglicidiléter, 10 grs. de anhídrido ftálico y 0,02 gr. de oxazolidona-2 sustituida sobre el nitrógeno por un grupo hidroxietileno. Se lleva esta mezcla a 125° y se vierte el líquido así obtenido en un molde. Se mantiene el molde a 125° durante 20



horas. Al sacarlo del molde, se obtiene un sólido duro, incoloro, perfectamente transparente.

Ejemplo 3.-

5.- Se reemplaza el anhídrido ftálico por otros anhídridos de diácidos. Se obtienen los resultados indicados en el cuadro II, que contempla el caso en que se parte de cantidades equimoleculares de diglicidiléter y de anhídrido, siendo el catalizador la oxazolidona-2 en proporción de 1% en peso en relación al diglicidiléter.

10.-

CUADRO II

	Anhídrido maléico.....	Después de 3 h. a 140°C. se obtiene una resina dura y negra.
	Anhídrido succinico.....	Después de 1 h. a 125°, se obtiene una resina dura coloreada.
15.-	Anhídrido tetrahidroftálico .....	Después de 15 h. a 125°, se obtiene una resina amarilla clara dura y transparente.
	Anhídrido endometileno-tetrahidroftálico .....	Después de 15 h. a 125°, se tiene todavía una masa blanda y después de 65 h. a igual temperatura, se obtiene una resina dura, amarilla oscura, opaca.

20.- El cuadro III, que sigue, muestra la influencia del catalizador sobre la velocidad de la polimerización y la coloración del producto obtenido.

CUADRO III

	Diglicidiléter	- Anhídrido ftálico	Catalizador	Resina
25.-	5 grs	5 grs	0,1 gr. étanol oxazolidona	Después de 5 h. a 125°, resina dura y transparente.
	5 grs	5 grs	0,1 gr. oxazolidona.	Después de 5h. a 125°, la resina está todavía blanda. Después de 15 h. a 125° la resina es dura.
	5 grs	5 grs	0,4 oxazolidona.	Después de 5 h. a 125° resina dura.
30.-	5 grs	5 grs	sin	Después de 7 h. a 125° no existe polimerización Después 22h. resina dura ambarina. ./.

228522



	Diglicidiléter - ftálico	Anhídrido ftálico	Catalizador.	Resina.
	5 grs	10 grs.	0,050 gr oxazolidona	Después de 17 h. resina incolora y dura.
5.-	5 grs	10 grs.	sin	Después de 17 h. polimerización poco avanzada, anhídrido ftálico recristalizado en frío. Después 4 días, a 125°, resina dura amarilla oscura.-

10.- Finalmente, el cuadro IV, que sigue, muestra la influencia de los diferentes catalizadores sobre la condensación de proporciones sensiblemente equimoleculares de diglicidiléter y anhídrido ftálico.

CUADRO IV

15.- Materias primas : diglicidiléter 5 grs  
anhídrido ftálico 5 grs

	<u>Catalizador</u>	<u>% en peso de catalizador en relación al diglicidiléter.</u>	<u>Aspecto de la resina</u>
	Urea	2 %	Después de 2 h. a 125°, resina dura, ambarina, transparente.
20.-	Succinimida	2 %	Después de 15 h. a 125°, resina amarilla oscura, transparente, dura.
	Ftalimida	4 %	Después de 15 h. a 125°, resina amarilla clara, transparente y dura.
	Diciandiamida	0,2%	Después de 15 h. a 125° resina blanda. Después de 48 h. resina dura.
25.-	Diciandiamida	1 %	Después de 15 h. a 125°, resina dura.
	Uretano clorado del etilenglicol	0,2%	Después de 15 h. a 125° resina amarilla ambarina, transparente, dura.
30.-	Acetilacetato de aluminio	0,1 %	Después de 15 h. a 125° resina morena, dura.
	Feniloxazolidona	0,2%	Después de 15 h. a 125° resina amarilla clara, transparente, dura.



Las resinas según la invención son susceptibles de aplicaciones muy diversas. A continuación se indican algunas de las mencionadas aplicaciones.-

- 5.- Pueden ser utilizadas como colas y, en razón de su transparencia, pueden particularmente utilizarse para el pegado de piezas de vidrio, Efectivamente, pueden ser aplicadas a la fabricación de objetos constituidos por hojas de vidrio paralelas separadas por capas de aire, utilizando dichas resinas para formar el reborde intercalado que separa cada hoja de vidrio.-

- 10.- Las mismas pueden ventajosamente, en razón de su buena adherencia al vidrio, de su transparencia y de su ausencia de coloración, ser utilizadas para la fabricación de vidrios "sandwich". En el caso de esta aplicación, se pueden utilizar las técnicas siguientes:

- 15.- a) deslizamiento de la resina líquida entre dos vidrios mantenidos separados uno de otro a una distancia conveniente, y posterior polimerización en caliente de la resina;
- 20.- b) prensado en caliente entre dos vidrios de una hoja de resina previamente preparada por polimerización parcial.

- 25.- A continuación, simplemente a título indicativo, se citan dos ejemplos de aplicación de resinas según la invención para la fabricación de vidrios "sandwich" según éstas dos técnicas.-

Ejemplo 4.-

Se toman:

- 30.- 50 grs de diglicidiléter  
50 grs de anhídrido ftálico  
1 gr de etanoloxazolidona



Se calientan a 125° para disolver todo y se mantiene esta temperatura durante 1 h. Se hace deslizar seguidamente entre dos placas de vidrio la mezcla líquida, y se mantiene después 2 h. en la estufa. Se obtiene un vidrio 5.- "sanwich" incoloro y transparente.-

Evidentemente se pueden variar las proporciones de los productos reaccionantes y las temperaturas de polimerización según las condiciones a llenar por el producto terminado.-

10.- Ejemplo 5.-

Se toman:

10 grs de diglicidiléter

10 gr de anhídrido ftálico

100 mmg de étanoloxazolidona

15.- Se disuelve la mezola de los productos a 125° y todo ello se hace deslizar sobre una superficie metálica, impregnada a voluntad con un producto que facilite el desmoldeo. Después de 2 h a 125°, se retira una película homogénea, pero opaca, que contiene cristales muy finos de

20.- anhídrido ftálico que todavía no ha participado de la polimerización en razón de la pequeña duración del calentamiento. Se prensa entonces entre dos placas de vidrio esta fina película y después se calienta de nuevo a 125° durante 1 h.30. Se obtiene un vidrio "sandwich" de exce-

25.- lentes cualidades.-

Como se indica más arriba, las mezclas de diglicidiléter y de anhídrido presentan en caliente una viscosidad muy débil. Es, pues, posible añadir en ellas cargas de cualquier naturaleza en proporciones muy importantes.-

30.- A continuación se citan dos ejemplos con cargas constituidas por grafito y sílice:

228522

161



Ejemplo 6.

Se mezclan a 140°, 25 gr de diglicidiléter, 25 grs de anhídrido de ftálico en presencia del 4% de etiloxazolidona, después se añaden 25 grs. de grafito, tan pronto el medio se hace un líquido homogéneo. Se echa entonces todo en un molde impregnado con un agente de desmoldeo y por simple calentamiento a 140° durante 15 h. se obtiene el endurecimiento de la resina. El producto obtenido tiene una bonita superficie y una bella presentación. Contiene el 100% en peso del diglicidiléter en grafito y esto no debe considerarse como un límite.-

Ejemplo 7.

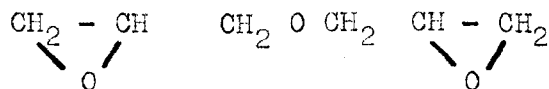
Operando como en el ejemplo 6, pero con 25 gr de diglicidiléter, 25 grs de anhídrido ftálico, 250 mmg de etiloxazolidona y 115 gr de sílice pulverulenta, se obtiene una resina muy dura en la cual la carga interviene en la proporción del 460% en peso del diglicidiléter.-

En lo que antecede no se ha tratado sino de las resinas simples o de las resinas con carga. Las resinas según la invención pueden llevar plastificantes variables según las aplicaciones contempladas.

N O T A

La presente patente de invención se contrae a las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento de fabricación de nuevas resinas artificiales, caracterizado porque consiste en condensar diglicidiléter, de fórmula:



2ª.- con anhídridos de diácidos orgánicos.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación prime-



ra, caracterizado porque la condensación a que se refiere la reivindicación anterior se lleva a cabo mezclando anhídrido de diácido orgánico con diglicidiléter en la proporción de al menos 1 molécula de dicho anhídrido por cada

5.- 2 moléculas de diglicidiléter.-

3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque el anhídrido de diácido orgánico mezclado con el diglicidiléter está constituido por anhídrido ftálico.-

10.- 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque el anhídrido diácido orgánico mezclado con el diglicidiléter está constituido por anhídrido tetrahidroftálico.-

15.- 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque el anhídrido de diácido orgánico mezclado con el diglicidiléter está constituido por anhídrido endometilenotetrahidroftálico.-

20.- 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción de polimerización producida por la condensación descrita en la reivindicación primera es acelerada por un catalizador constituido por la trietanolamina.-

25.- 7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones primera a quinta, caracterizado porque la reacción de polimerización producida por la condensación descrita en la reivindicación primera es acelerada por un catalizador constituido por alcoholato metálico, particularmente isopropilato de aluminio.-

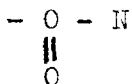
30.- 8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones primera a quinta, caracterizado porque la reacción de polimerización producida por la condensación descrita en la rei-

2 2 8 5 2 2

16



vindicación primera es acelerada por un catalizador constituido por un compuesto que contiene el grupo:



- 5.- 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque la reacción de polimerización producida por la condensación descrita en la reivindicación primera es acelerada por un catalizador constituido por un compuesto que contiene el grupo indicado en la reivindicación precedente y consistente en una amida.-
- 10.- 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la reacción de polimerización producida por la condensación descrita en la reivindicación primera es acelerada por un catalizador constituido por un compuesto que contiene el grupo indicado en la reivindicación 8ª y consiste en un uretano, particularmente un derivado cíclico de aquél como la oxazolidona.-
- 15.- 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 8ª, caracterizado por que la reacción de polimerización producida por la condensación descrita en la reivindicación primera es acelerada por un catalizador constituida por un compuesto que contiene el grupo indicado en la reivindicación 8ª y consistente en un uretano, particularmente un derivado de aquél substituido sobre átomo de nitrógeno.-
- 20.- 12ª.- Procedimiento, según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la reacción de polimerización producida por la condensación descrita en la reivindicación primera es acelerada por un catalizador constituido por un compuesto que contiene el grupo indicado en la reivindicación 8ª y consiste en la ftalimida.-
- 25.- 13ª.- Procedimiento, según la reivindicación 8ª, ca-
- 30.-

./.

2 2 8 5 2 2

16



racterizado porque la reacción de polimerización producida por la condensación descrita en la reivindicación primera es acelerada por un catalizador constituido por un compuesto que contiene el grupo indicado en la reivindicación 8ª y consistente en el carbamato de etilenoglicol, eventualmente un derivado clorado de éste último.-

14ª.- Procedimiento, según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la reacción de polimerización producida por la condensación descrita en la reivindicación primera es acelerada por un catalizador constituido por un compuesto que contiene el grupo indicado en la reivindicación 8ª, y consistente en la urea, eventualmente un producto afín.-

15ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE NUEVAS RESINAS ARTIFICIALES", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y reivindicaciones, que constan de quince páginas escritas a máquina.-

Madrid, 16 MAY. 1956

SOCIETE ANONYME DES MANUFACTURES  
DES GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES  
DE SAINT-GOBAIN CHAUNY ET CIREY.