

248378



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS RESINAS ENDURECIDAS", a favor de la firma suíza CIBA, SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido polimerizar tetrahydrofurano con sigo mismo en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, o BF_3 .

Como se desprende de "Publication Board Report", Nº 717, página 1060, en cambio, no se ha logrado hasta el presente, polimerizar los derivados del tetrahydrofurano.

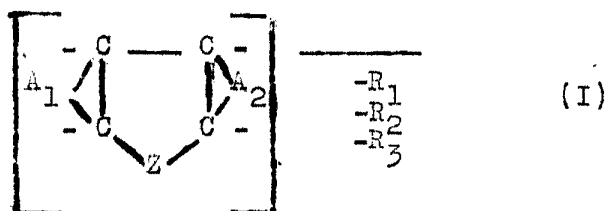
Ahora bien, se ha encontrado sorprendentemente que compuestos que contienen por lo menos dos radicales de furano o de tiofeno en la molécula, así como los correspondientes productos hidrogenados en los núcleos de furano, o bien de tiofeno, pueden ser transpuestos en presencia de catalizadores Fried

248378



del-Crafts, o de fluoboratos metálicos o BF_3 , con resinas epoxídicas.

Por lo tanto, constituyen objeto de la presente invención mezclas endurecibles, caracterizadas por un contenido en compuestos epoxídicos que contienen, calculados sobre el peso molecular medio, \underline{n} grupos de epóxido, a cuyo efecto \underline{n} es un número entero o quebrado mayor que 1, además éteres o tioéteres cíclicos que contienen en la molécula por lo menos dos radicales monovalentes de fórmula

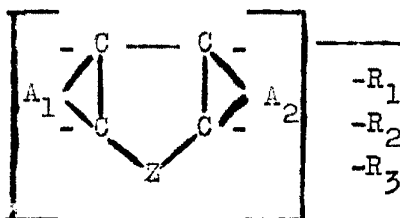


10. en la que significan
- R_1 , R_2 , y R_3 átomos de hidrógeno, o substituyentes monovalentes como particularmente radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, o aromáticos, a cuyo efecto pueden ser
15. R_1 y R_2 juntamente, o bien R_3 , asimismo, eslabones de un sistema de anillo, simbolizando
- A_1 y A_2 sendos átomos de hidrógeno, o substituyentes monovalentes, o sendos enlaces C-C, y significando
- Z un átomo de oxígeno o de azufre, así como catalizadores Friedel-Crafts, o fluoboratos metálicos, o BF_3 .
20. La invención, además, se refiere a un procedimiento para la elaboración de nuevas resinas endurecidas que se caracteriza porque se transpone compuestos epoxídicos que, calculados sobre el peso molecular medio, contienen \underline{n} grupos epoxídicos, a cuyo efecto \underline{n} es un número entero o quebrado, mayor que
- 25.



248378 - 21

1, con éteres o tioéteres cíclicos que contienen en la molécula por lo menos dos radicales monovalentes de fórmula



en la que significan

R_1 , R_2 y R_3 átomos de hidrógeno, o sustituyentes monovalentes,

5. particularmente radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, a cuyo efecto pueden ser

R_1 y R_2 juntamente, o bien R_3 , asimismo, eslabones de un sistema de anillo, simbolizando

10. A_1 y A_2 sendos átomos de hidrógeno, o sustituyentes monovalentes, o sendos enlaces C-C, y significando

Z un átomo de oxígeno o de azufre,

en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, o fluoboratos metálicos, o BF_3 .

15. Como compuestos epoxídicos de la naturaleza antes definida que son transpuestos con los éteres o tioéteres cíclicos entran en consideración, por ejemplo: diolefinas epoxidadas, dienos o dienos cíclicos, como dióxido de butadieno,

20. 1,2,5,6-diepoxihexano, y 1,2,4,5-diepoxiciclohexano; ésteres carboxílicos insaturados diolefinicamente epoxidados, como el 9,10,12,13-diepoxiestearato de metilo; el éster dimetílico del ácido 6,7,10,11-diepoxihexadecan-1,16-dicarboxílico; compuestos epoxidados con dos radicales ciclohexeno, como el bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) de dietilenglicol y el 3,4-

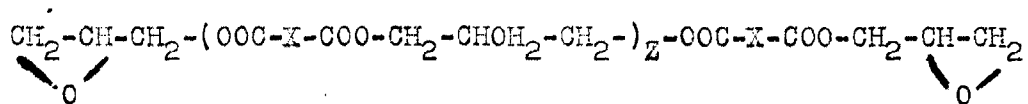
25. -epoxiciclohexancarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilc. Además, compuestos poliepoxídicos básicos como son obtenidos por



248378

transposición de aminas primarias aromáticas o secundarias, como anilina o 4,4'-di-monometilamino-difenilmetano con epiclorhidrina en presencia de álcali.

5. Entran en cuenta, además, ésteres poliglicídlicos, como son accesibles por transposición de un ácido dicarboxílico, con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, y particularmente, de ácidos dicarboxílicos aromáticos como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftilen-dicarboxílico, ácido difenil-o,o'-dicarboxílico, éter etilenglicol-bis-(p-carboxifenílico), y otros. Se citan a título de ejemplo adipinato de diglicídilo, y ftalato de diglicídilo, así como ésteres diglicídlicos que corresponden a la fórmula de término medio
- 10.
- 15.



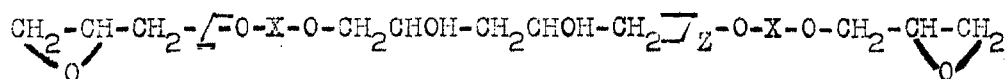
en la que significan X un radical hidrocarburo aromático, como un radical fenilo, y Z un número entero o quebrado pequeño.

20. Además entran en consideración éteres poliglicídlicos como son accesibles por eterificación de un alcohol bivalente, o bien polivalente, o difenol, o bien polifenol con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol-1,2, propilenglicol-1,3, butilenglicol-1,4, pentadiol-1,5, hexandiol-1,6, hexantriol-2,4,6, glicerina y, particularmente, de difenoles o bien polifenoles, novalacas fenólicas o cresólicas, resor-
- 25.



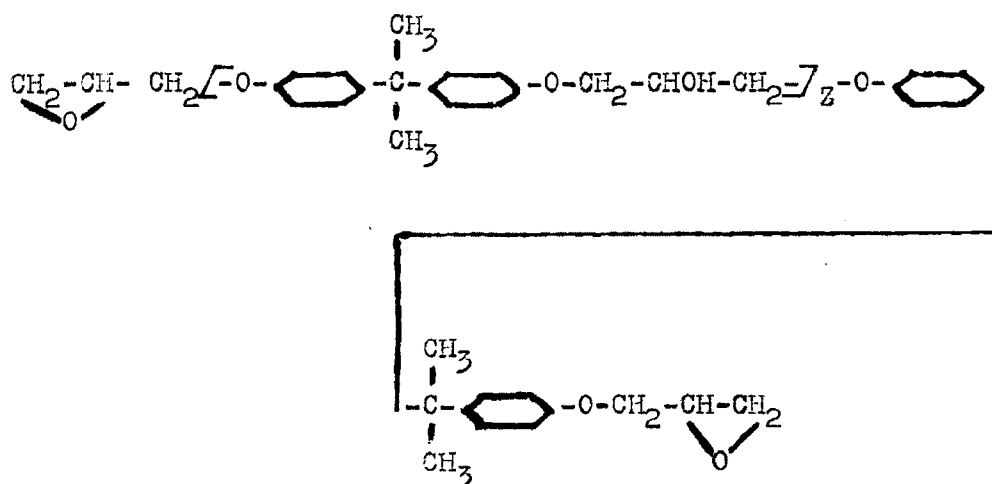
248378

cina, pirocatequina, hidroquinona, 1,4-dioxinaftalina, productos de condensación de fenol-formaldehido, bis- $\overline{[4}$ -oxifenil $\overline{]}$ -metano, bis- $\overline{[4}$ -oxifenil $\overline{]}$ -metilfenilmetano, bis- $\overline{[4}$ -oxifenil $\overline{]}$ -tolilmetano, 4,4'-dioxidifenilo, bis- $\overline{[4}$ -oxifenil $\overline{]}$ -sulfona y, particularmente, 2,2-bis- $\overline{[4}$ -oxifenil $\overline{]}$ -propano. Se cita diglicidiléter etilenglicólico y éter diglicidílico de resorcinol, así como éteres diglicidílicos que corresponden a la fórmula media



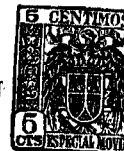
en la que significan X un radical aromático y Z un pequeño número entero o quebrado.

Resultan particularmente apropiadas las epoxirresinas líquidas a temperatura ambiente, por ejemplo aquellas a base de 4,4'-dioxidifenil-dimetilmetano que presentan un contenido epoxídico de unos 3,8 a 5,8 equivalentes epoxídicos por Kg. Tales epoxirresinas corresponden por ejemplo a la fórmula media



en la que significan Z un número pequeño, entero o quebrado por ejemplo entre 0 y 2.

Pero se puede utilizar, asimismo, masas fundidas o so



24378

- mente radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, o aromáticos que pueden estar substituídos por grupos funcionales o interrumpidos por heteroátomos. En tanto que A_1 o bien A_1' y/o A_2 o bien A_2' simbolicen substituyentes es su significado idéntico al de R_1 , R_2 , R_3 o R_4 . El substituyente bivalente R_4 en la fórmula (II) es preferentemente un radical bivalente alifático, cicloalifático, aralifático o aromático que puede estar substituído por grupos funcionales o interrumpido por heteroátomos.
- 5.
10. Entre los derivados del tiofeno y furano se citan poli- y particularmente diésteres del alcohol alfa-tenílico o del alcohol furfurílico con ácidos di- y policarboxílicos, como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido dicloromaleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido naftalindicarboxílico; formales, acetales y cetales del alcohol alfa-tenílico, o alcohol furfurílico con aldehidos o cetonas, como formaldehido, acetaldehido, acetona, ciclohexanona; poli- y particularmente diéteres del alcohol alfa-tenílico o alcohol furfurílico con alcoholes bi- o polivalentes, como etilenglicol, dietilenglicol, glicerina; di- y poliésteres de ácido tiofencarboxílico-2 o ácido furancarboxílico-2 con tales alcoholes bi- o polivalentes; además productos de policondensación a base de fenoles y furfurool y los policondensados obtenidos por autocondensación ácida de alcohol furfurílico; resinas a base de cumarona, o bien de cumarona-indeno. Finalmente, compuestos como difurfurilo, difurfurilacetona, difurfurilciclohexanona, éter difurfurílico, 1,5-difurfurilpentano.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Entre los derivados, preferentemente utilizados, del



1378

- tetrahidrofurano, entran en consideración por ejemplo poli- y particularmente diésteres del alcohol tetrahidrofurfurílico con los ácidos di- y policarboxílicos antes indicados, como maleato de ditetrahidrofurfurilo, succinato de ditetrahidrofurfurilo, ftalato de ditetrahidrofurfurilo; poli- y particularmente diéteres del alcohol tetrahidrofurfurílico con alcoholes bi- o polivalentes como etilenglicol, dietilenglicol, glicerina; además formales, acetales o cetales del alcohol tetrahidrofurfurílico con aldehidos o cetonas, como formal de ditetrahidrofurfurilo. Además entran en cuenta los compuestos ditetrahidrofurfurílicos que son accesibles por hidrogenación de productos de condensación de 2 moles de furfurool y 1 mol de una cetona con dos grupos $-CH_2-$ en posición alfa con respecto al grupo ceto, como por ejemplo 2,6-ditetrahidrofurfurilciclohexanol-1.

- Como catalizadores de Friedel-Crafts se indica $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SbCl_3$ y $SnCl_4$, como fluoboratos metálicos: fluoborato de cinc, estaño, plomo, hierro, níquel, cobre, cobalto, magnesio, cadmio, mercurio, calcio, estroncio, bario y aluminio. Preferentemente se utiliza los catalizadores siguientes: BF_3 , $SnCl_4$, $SbCl_5$, fenoborato de cinc, estaño, plomo, hierro, níquel. Estos catalizadores pueden ser añadidos a las mezclas como tales; también pueden ser transformados previamente en sus complejos.

- Como formadores de complejo pueden servir agua, alcoholes, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos, aminas, amidas, sulfuros, etc. Se puede recurrir por ejemplo como formadores de complejo, a los éteres o tioéteres cíclicos de fórmula (I), en cuyo lugar, no obstante, son utilizables también otros éteres o tioéteres cíclicos, como vg. tetrahidrofurano o alcohol y tetrahidrofurfurílico. La prepa-

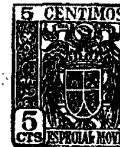


246378

- 2 A

ración de los complejos entonces puede tener lugar por simple disolución de los catalizadores Friedel-Crafts, o bien de BF_3 , en un exceso del éter o tioéter cíclico.

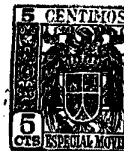
- El trifluoruro de boro es utilizado, ventajosamente, en forma de sus complejos estables con agua o bases de nitrógeno. Se puede preparar, por ejemplo, primero los complejos estables con agua o bases de nitrógeno. Estos complejos pueden ser diluidos con el éter cíclico, o disueltos, a cuyo efecto se originan soluciones estables que no polimerizan que poco antes del uso son mezcladas con el compuesto epoxidico.
5. Pero, se puede disolver el BF_3 , primero, en un exceso que excede de la cantidad estequiométrica necesaria para la formación de complejos, del éter o tioéter cíclico que ya contiene la cantidad pequeña, necesaria de la base de nitrógeno o agua, p. ej. por lo menos 1% y, convenientemente 2 - 5% de H_2O , calculada sobre el éter, o bien tioéter. La presencia de tales formadores de complejo retarda algo la velocidad del endurecimiento, lo cual a veces puede ser deseable. Como tales moderadores pueden ser utilizadas bases de nitrógeno que son aptas para la formación de complejos estables con BF_3 , como por ejemplo amoníaco, etilamina, etilendiamina, monoetanolamina, piperidina, trietanolamina, urea, hexametilentetramina, trimetilamina, piridina, y particularmente aminas aromáticas, como anilina, toluidina y bases de Schiff a base de tales aminas. Como moderador son utilizadas preferentemente, ya sea bases de Schiff a base de aminas aromáticas por ejemplo la base de Schiff a base de anilina y benzaldehído, ya sea agua, juntamente con trifluoruro de boro. Trifluoruro de boro y agua forman por ejemplo hidratos líquidos estables como $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Con empleo de agua como moderador transcurre el endureci
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



248378²

- miento a temperatura ambiente aún de modo exotérmico. Con utilización de las bases de Schiff a base de aminas aromáticas y aldehidos aromáticos, el endurecimiento, por regla general, no presenta transcurso exotérmico, sino con introducción de calor, por ejemplo después de un breve calentamiento de unos 60°C; a temperatura ambiente en cambio no se presenta el endurecimiento sino después de un almacenamiento prolongado y sin generación térmica comprobable. Aparte del efecto retardador en la velocidad reaccional, la presencia de reducidas cantidades de agua, además, suprime la molesta coagulación que se manifiesta ocasionalmente al mezclar el compuesto epoxídico con una solución anhidra del BF_3 en el éter o bien tioéter cíclico y que conduce a un endurecimiento no homogéneo. Por esta razón puede ser ventajoso, utilizar agua y bases de nitrógeno juntamente como moderadores.
- 5.
- 10.
- 15.

- La proporción cuantitativa recíproca de compuesto epoxídico al éter o tioéter cíclico de fórmula (I) puede ser variada dentro de amplios límites. Para ciertas aplicaciones puede ser sólo pequeña la cantidad de este éter o tioéter cíclico y estar situada en aquél orden de magnitud que es necesario para la formación de complejos relativamente estables con el catalizador Friedel-Crafts o el BF_3 . Con el trifluoruro de boro corresponde ello por ejemplo, las más de las veces, a un aproximadamente décuplo exceso en éter o bien tioéter más allá de la cantidad estequiométrica necesaria para la formación de complejo. Ensayos han dado por resultado que se utiliza convenientemente por ejemplo por lo menos 5 partes de una solución al 10% de trifluoruro de boro por 100 partes de un éter poliglicidílico del 4,4'-dioxidifenildimetilmetano con un contenido epoxídico de 4,03 equivalentes epoxídicos por kg,
- 20.
- 25.
- 30.



248378

es decir 1,25 g de trifluoruro de boro por equivalente-gramo de grupo epoxídico.

- Según una forma de realización preferida del invento se utiliza cantidades mayores de los éteres o tioéteres cíclicos substituídos, a cuyo efecto la proporción cuantitativa de compuesto epoxídico : éter o bien tioéter cíclico es de aproximadamente entre 100 : 5 - 100 y, preferentemente 100 : 20 - 50. Convenientemente se utiliza, además por equivalente epoxídico del compuesto epoxídico a lo sumo 1 mol del poliéter o bien tioéter cíclico.

En la combinación trifluoruro de boro - agua se utiliza, además, por 1 parte en peso de trifluoruro de boro, convenientemente, por lo menos unas 0,2, preferentemente 0,5 a 3 partes en peso de agua.

- Las mezclas endurecibles según el invento pueden contener, además, emolientes o diluentes inertes apropiados. Una adición de emolientes, como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, fosfato de tricresilo o fosfito de trifenilo da masas endurecidas, elásticas y flexibles más plásticas.

- Se puede utilizar juntamente, además, ventajosamente según las propiedades deseadas de la resina polimerizada, diluentes o modificadores activos que bajo el efecto del catalizador Friedel-Crafts, o bien del BF_3 , reaccionan con la epoxirresina, tomando parte en la reacción de endurecimiento, vg. compuestos polimerizables insaturados en el etileno, como estireno, compuestos de monoepóxido, como la glicida de cresilo, otros éteres cíclicos, como tetrahidrofurano y alcohol tetrahidrofurfurílico; además pueden incorporarse también compuestos mono- y ventajosamente polifuncionales que contienen grupos hidroxilos, grupos ceto, grupos aldehído,



-2

149378
grupos carboxilo, etc., como por ejemplo alcoholes bi- o polivalentes, poliglicoles, poliésteres con grupos hidroxilo o carboxilo en posición final, bajo la influencia del catalizador Friedel-Crafts, o bien del trifluoruro de boro.

5.

Queda dentro del marco de la presente invención, además, emplear juntamente en las masas descritas adiciones usuales, como aceleradores, por ejemplo óxido de estireno o peróxidos orgánicos, pigmentos, alargadores y cargas. Como alargadores y cargas pueden utilizarse por ejemplo

10.

asfalto, betún; fibras de vidrio, mica, harina de cuarzo, caolín o ácido silícico (AEROSIL) finamente dispersado.

15.

Al efecto es ventajoso, transformar una solución en el éter o tioéter cíclico del complejo a base de BF_3 y agua, o base de nitrógeno, en tetrahidrofurano, con la carga inorgánica, en una pasta endurecedora, y mezclar ésta, poco antes del uso con la resina epoxídica, o una mezcla de la resina epoxídica y del éter o tioéter cíclico.

20.

Las mezclas según el invento pueden servir para la producción de aglutinantes rápidamente endurentes, resinas de laminación, recubrimientos de laca, resinas de colada y masas de moldeo.

25.

Mezclas según el invento que contienen además pigmentos o cargas de toda clase, como ácido silícico finamente dispersado, así como emolientes, se prestan eminentemente para masas de relleno y masillas de empastar.

EJEMPLO 1.

30.

A 100 g de una resina epoxídica, preparada de modo conocido mediante condensación alcalina de 4,4'-dioxidifenildimetilmetano y epíclorhidrina, líquida a temperatura ambiente, con 5,1 equivalentes de epóxido por kg. se adi-



5. ciona 50 g de ftalato de ditetrahidrofurfurilo, obtenido por esterificación de anhídrido ftálico con alcohol tetrahidrofurfurílico. La solución resinosa obtenida es mezclada con un agente endurecedor líquido que contiene 1 g de dihidrato de trifluoruro de boro disuelto en 5 partes de tetrahidrofurano.

La mezcla de resina-endurecedor endurece a 20°C al cabo de 1½ minutos bajo calentamiento espontáneo. El cuerpo de colada formado presenta las propiedades siguientes:

10.	Resistencia a la flexión por choque	-14,4 cmkg/cm ²
	Resistencia a la flexión	10,3 kg/mm ²
	módulo de elasticidad	443
	valor Martens	51°C
	absorción de agua	0,14%.

15. Después de la extracción durante 48 horas de un cuerpo de colada de 3 mm de espesor con alcohol en ebullición y calentamiento durante 24 horas a 240°C sin pérdida en peso es del 12,5%.

E J E M P L O 2.

20. Una mezcla consistente en 100 g de la resina epoxídica líquida empleada en el ejemplo 1, con un contenido en epóxido de 5,1 equivalentes epoxídicos por kg y 50 g de maleato de ditetrahidrofurfurilo, es mezclada con 1 g de dihidrato de trifluoruro de boro que está disuelto en 5 g de alcohol tetra-

25. hidrofurfurílico. Esta mezcla endurece a temperatura ambiente al cabo de 5 minutos bajo calentamiento espontáneo. El cuerpo de colada transparente obtenido, presenta las propiedades siguientes:

30.	Resistencia a la flexión por choque	17,3 cmkg/cm ²
	resistencia a la flexión	10,3 kg/mm ²



243376

valor Martens	52°C
absorción de agua fría	0,24%

5. Un cuerpo de colada (60 x 10 x 3 mm) que es extraído durante 48 horas con alcohol en ebullición y calentado seguidamente durante 24 horas a 240°C presente una pérdida de peso de 9,2%.

EJEMPLO 3.

10. 50 g de 2,6-ditetrahidrofurfurilciclohexanol-1 que es accesible por hidrogenación catalítica con níquel de Raney del producto de condensación a base de 1 mol de ciclohexanona y 2 moles de furfurool, son mezclados con una mezcla a base de dihidrato de trifluoruro de boro, 2 g de butandiol-1,4, 20g de dióxido de titanio y 3 g de ácido silícico finamente dispersado (denominación de marca AEROSIL). La pasta
15. obtenida es bien mezclada con 100 g de una resina epoxídica viscosa preparada por condensación alcalina de 4,4'-dioxidifenildimetilmetano y epiclorhidrina, con un contenido epoxídico de 4,6 equivalentes epoxídicos por kg de resina y la masa de empastar obtenida es extendida sobre una chapa de aluminio. Al calentar a 100°C endurece esta mezcla dentro de medio minuto, formando una masa blanca, brillante, dura. Una hoja elaborada a base de esta masa endurecida, del espesor de
20. 0,3 mm, que es extraída durante 16 horas con acetona fría y secada entonces pierde 3,7% de su peso de partida.

25. EJEMPLO 4.

30. 2 g de un complejo de trifluoruro de boro y anilina en que se encuentran el trifluoruro de boro y la anilina en una proporción molar de 1:1, son disueltos en 40 g de ditetrahidrofurfurilformal. La solución de endurecedor obtenida es mezclada con 100 g de la resina epoxídica líquida utiliza-



243378

-2

da en el ejemplo 1. La mezcla fluida es vertida en un molde abierto y seguidamente endurecida a 70°C durante media hora. Se origina un cuerpo de colada transparente que presenta una cifra de dureza Brinell de 15.1.

5. EJEMPLO 5.

76,8 g de la resina epoxídica utilizada en el ejemplo 1. son bien mezclados con 40,0 g de ftalato de ditetrahidrofurfurilo y una solución de 2,66 g de hidroperóxido de hidroxiclohexilo en 16,0 cc de estireno monómero y mezclados con 6,64 cc de una solución al 5% en volumen de BF₃ en tetrahidrofurano. Al cabo de 2½ minutos se presenta endurecimiento bajo intenso calor de reacción, resultando un cuerpo de colada con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión por choque	7,33 cmkg/cm ²
15.	resistencia a la flexión	7,52 kg/mm ²
	absorción de agua fría (4 días 20°C)	0,28%
	valor Martens (DIN)	43°C.

Si se procede de modo análogo como anteriormente, pero utilizando una solución de 2,97 g de hidroperóxido de hidroxiclohexilo en 32 cc de estireno monómero, catalizado con 7,44 cc de la solución al 5% en volumen de BF₃ en tetrahidrofurano, entonces se obtiene un cuerpo de colada con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión por choque	16,29 cmkg/cm ²
25.	resistencia a la flexión	5,17 kg/mm ² +)
	absorción de agua fría (4 días 20°C)	0,32%
	valor Martens (DIN)	no mensurable

+)ninguna rotura con flexión máxima.

EJEMPLO 6.

30. Una mezcla a base de 50 g de éter dietilenglicoldiglicídílico y 50 g de un éter fenol-novolaca-poliglicídílico vis



248378

5. coso (preparado partiendo de 1 mol de fenol, 0,5 moles de formaldehído y 3 moles de epíclorhidrina) es mezclada con 50 g de ftalato de ditetrahidrofurfurilo y 4 g de complejo de BF_3 -monoetilamina. La mezcla es endurecida en un molde de colada a 120°C dentro de 12 horas obteniéndose una pieza de colada con elevada resistencia a la flexión por choque y una dureza Shore de 81.

EJEMPLO 7.

10. Una mezcla de 75 g de diglicidiléster ftálico (METALLION K de la firma Henkel), 25 g de tetrahidroftalato de ditetrahidrofurfurilendometileno y 4 g de complejo de BF_3 -monoetilamina es endurecida en un molde de colada durante 12 horas a 140°C . Se obtiene un cuerpo de colada con una dureza Shore de 85.

15. EJEMPLO 8.

- Mediante tratamiento alcalino de un producto de condensación a base de 1 mol de anilina y por lo menos 2 moles de epíclorhidrina es preparada una epoxirresina líquida con un contenido epoxídico de 6,7 equivalentes epoxídicos por kg. 20. 75 g de esta epoxirresina son mezclados con 25 g de maleato de ditetrahidrofurfurilo y 4 g de complejo de BF_3 -monoetilamina, incorporando en la mezcla obtenida 75 g de harina de cuarzo como carga. La masa endurece a 140°C , formando un cuerpo de colada con una dureza según Shore de 96.

25. EJEMPLO 9.

- 19,2 g (0,1 mol) de anhídrido trimelítico son transpuestos con 20,4 g (0,2 mol) de alcohol tetrahidrofurfurílico. El éster formado es mezclado con 3 g de complejo de BF_3 -monoetilamina y la pasta obtenida es mezclada entonces con 30. 100 g de carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,

248378



,4-epoxi-6-metilciclohexano (EP 201 de la firma Union Carbide).

La masa endurece en un molde de colada a 100°C dentro de 10 horas en un cuerpo de colada con una resistencia a la flexión por choque de 1,0 cmkg/cm².

5. EJEMPLO 10.

15 g de una resina cumarónica viscosa son mezcladas con 100 g de la resina epoxídica líquida utilizada en el ejemplo 1 y 4 g de complejo de BF₃-monoetilamina. La masa es endurecida en un molde de colada durante 12 horas a 150°C. El cuerpo de colada sólido obtenido presenta una dureza Shore de 97.

EJEMPLO 11.

30 g de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1 son mezclados con 4 cc de una solución al 10% en volumen de SnCl₄ en maleato de ditetrahidrofurfurilo y adicionalmente con el suficiente maleato de ditetrahidrofurfurilo para que el peso total sea de 40 g. A temperatura ambiente se obtiene una mezcla de resina-endurecedor con una duración de uso de unos 2 minutos. En un molde de colada se endurece la masa a la temperatura ambiente bajo fuerte calor de reacción en una pieza de colada dura, clara, de coloración parda clara. Al verter la mezcla sobre una placa de vidrio, o bien una chapa de aluminio, se obtiene después de un tiempo de endurecimiento de 4 horas a 120°C recubrimientos claros con una dureza pendular según Persoz de 362 a una espesura de capa de 80 micras (placa de vidrio), o bien un valor Erichson de 7,0 mm (chapa de aluminio).

Si se utiliza en vez de SnCl₄, SbCl₅, procediendo por lo demás de modo análogo como antes descrito, entonces se obtiene igualmente una pieza de colada dura, clara, de coloración pardusca, y revestimientos claros de elevada dureza y bu



248378

na elasticidad.

EJEMPLO 12.

5. 30 g de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1 son mezclados con 10 g de maleato de ditetrahidrofurfurilo en que están disueltos 0,4 g de fluoborato de cinc, y mezclados bien a fondo. Se obtiene una mezcla de resina-endurecedor que a temperatura ambiente presenta una duración de uso de un día. En un molde de colada la masa endurece a 120°C dentro de 15 minutos en una pieza de colada dura, translúcida, sólida al
10. impacto. Al verter la mezcla sobre una placa de vidrio y endurecer durante 4 horas a 120°C se obtiene un recubrimiento claro incoloro que presenta con un grueso de película de 82 micras una dureza al péndulo según Persoz de 351.

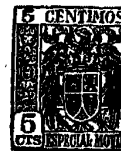
EJEMPLO 13.

15. Si se utiliza en lugar de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1 éter 1,4-butandioldiglicídico, procediendo por lo demás como se describe en el ejemplo 12, entonces se obtiene una mezcla de resina-endurecedor con una duración de uso de un día. En un molde de colada la masa endurece a 120°C dentro de 15 minutos en una pieza de colada dura, translúcida, sólida al impacto. Al verter la mezcla sobre una placa de vidrio y endureciendo durante 4 horas a 120°C se obtiene un revestimiento claro, incoloro, que con un espesor de capa de 153 micras presenta una dureza pendular según Persoz de
20. 236.

25.

EJEMPLO 14.

30. Si se utiliza en vez de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1, dióxido de vinilciclohexano, procediendo por lo demás como se describe en el ejemplo 12, entonces se obtiene una mezcla de resina-endurecedor con una duración de uso



378

- de 5 segundos. En un molde de colada la masa endurece con intenso calor de reacción en una pieza de colada dura, translúcida. Una película de laca obtenida por vertido de la mezcla sobre una placa de vidrio y endurecimiento durante 4 horas a 120°C presenta con un espesor de capa de 46 micras una dureza pendular de 125 unidades Persoz.
- 5.

E J E M P L O 15.

- Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 12, pero utilizando en vez de fluoborato de cinc, fluoborato de estaño, entonces se obtiene una mezcla de resina-endurecedor con una duración de uso de 2 minutos; con fluoborato de hierro de 18 minutos, y con fluoborato de níquel de 16 horas para lograr un endurecimiento con una adición de fluoborato de plomo, el contenido del mismo tiene que ser aumentado por el triple en comparación con los otros fluoboratos metálicos antes citados. Entonces la duración de uso es de 24 horas. Al verter las mezclas sobre placas de vidrio o bien chapas de aluminio, se obtiene a 120°C después de un tiempo de endurecimiento de 4 horas, recubrimientos con las propiedades siguientes:
- 10.
- 15.
- 20.

- Con fluoborato de estaño un valor al péndulo según Persoz de 367 con un espesor de capa de 78 micras (placa de vidrio) y un valor Erichson de 4,5 mm (chapa de aluminio). Con fluoborato de hierro un valor pendular según Persoz de 354 a 80 micras (placa de vidrio) y un valor Erichson de 8,0 mm (chapa de aluminio). Con fluoborato de níquel un valor pendular de 352 a 90 micras (placa de vidrio) y un valor Erichson de 8,6 mm (chapa de aluminio). Con fluoborato de plomo un valor pendular según Persoz de 345 a 75 micras (placa de vidrio) y un valor Erichson de 4,8 mm (chapa de aluminio).
- 25.
- 30.



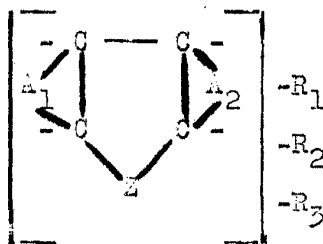
248378

248378

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 57 929 de 3 de Abril de 1958 y 69 784 de 19 de Febrero de 1959, existiendo en ambas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevas resinas endurecidas, caracterizado porque compuestos epoxídicos que calculados sobre el peso molecular medio contienen n grupos epoxídicos, a cuyo efecto n es un número entero o quebrado mayor que 1, son transpuestos con éteres o tioéteres cíclicos que en la molécula contienen por lo menos dos radicales m_0 novalentes de fórmula
- 10.

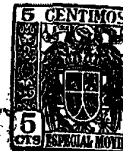


en la que significan

R_1 , R_2 y R_3 átomos de hidrógeno, o substituyentes novalentes, como particularmente radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, a cuyo efecto

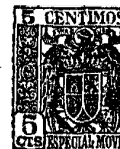
15.

R_1 y R_2 juntamente, o bien R_3 , pueden ser asimismo eslabones de un sistema de anillo, simbolizando



248378 249378

- A_1 y A_2 sendos átomos de hidrógeno, o substituyentes monovalentes, o sendos enlaces C-C, significando
- Z un átomo de oxígeno o de azufre,
- en presencia de catalizadores Friedel-Crafts, o fluoboratos metálicos, o BF_3 .
5. 2. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se lleva a cabo la transposición en presencia de complejos estables a base de trifluoruro de boro y agua y/o bases de nitrógeno, como particularmente aminas aromáticas, o bien bases de Schiff a base de aminas aromáticas y aldehidos aromáticos.
10. 3. Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se transpone 100 partes en peso de compuesto epoxídico con 5 a 100 partes en peso del éter o tioéter cíclico.
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se transpone 100 partes en peso de compuesto epoxídico con 20 a 50 partes en peso del éter o tioéter cíclico.
20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza por equivalente epoxídico del compuesto epoxídico a lo sumo 1 mol del éter o bien tioéter cíclico.
25. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza como catalizadores Friedel-Crafts tetracloruro de estaño, o pentacloruro de antimonio.
30. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza como fluoboratos metálicos, fluoborato de cinc, estaño, plomo, hierro, o níquel.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7,

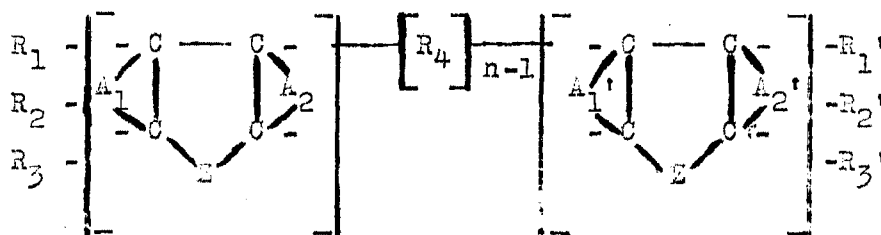


248378

caracterizado porque se utiliza como, compuestos epoxídicos éteres poliglicídílicos de fenoles polivalentes.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utiliza como éteres o tioéteres cíclicos tales de fórmula

5.



en la que significan

$R_1, R_1', R_2, R_2', R_3$ y R_3' átomos de hidrógeno o sustituyentes monovalentes, como particularmente radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, o aromáticos, y

10.

R_4 un substituyente bivalente, preferentemente un radical bivalente alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, a cuyo efecto pueden ser

R_1 y R_2 o bien R_1' y R_2' o bien R_3 y R_3' juntamente asimismo eslabones de un sistema de anillo, simbolizando

15.

A_1, A_1', A_2 y A_2' sendos átomos de hidrógeno, o substituyentes monovalentes, o sendos enlaces C-C, significando

Z y Z' un átomo de oxígeno y/o de azufre y

n un número entero por el valor de a lo sumo 2.

20.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas porque se utiliza como éteres o tioéteres cíclicos con por lo menos dos radicales monovalentes de fórmula (I), derivados del tetrahydrofurano.

11. Procedimiento para la preparación de nuevas re-

30.

sinas endurecidas.



240318

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 2 de Abril de 1959.

5.

CIBA S. A.

p. a.

JAIWE ISEKIN MIA LLAS