

Case 4723/E

273340



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS  
POLIÉPOXIDOS", a favor de la firma suiza CIBA, Société  
Anonyme, residente en BASILEA (Suiza)

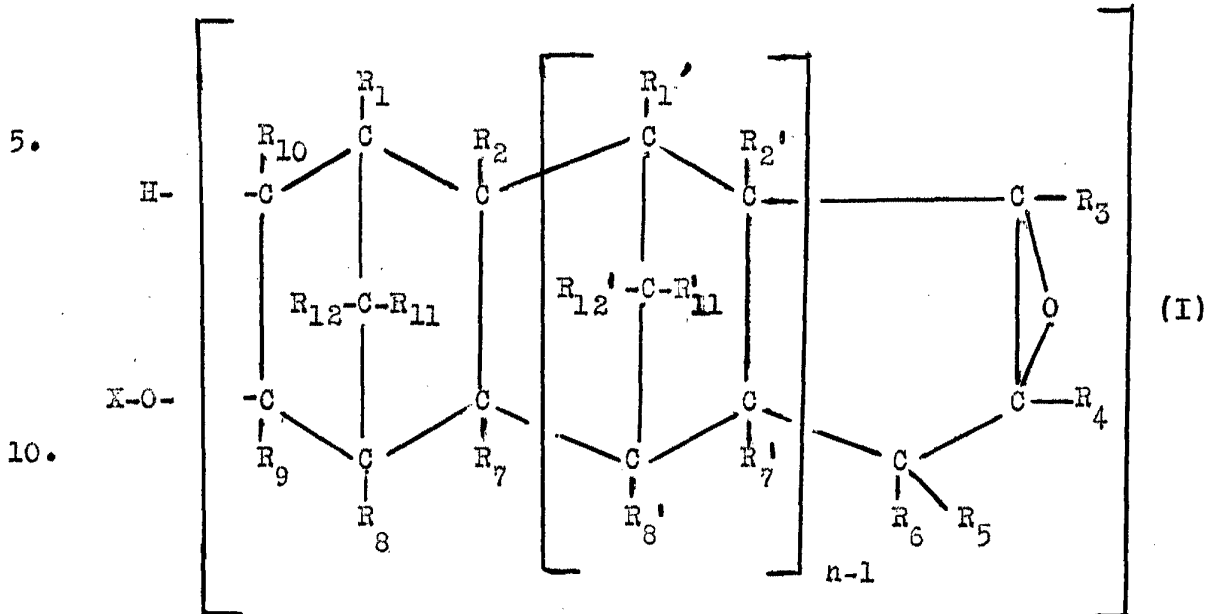
= . =



273340

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención son nuevas combinaciones poliépoxydas de la fórmula



en la que

15. los radicales  $R_1$ -  $R_{12}$  y  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_7'$ ,  $R_8'$ ,  $R_{11}'$  y  $R_{12}'$  contienen átomos de hidrógeno o radicales alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

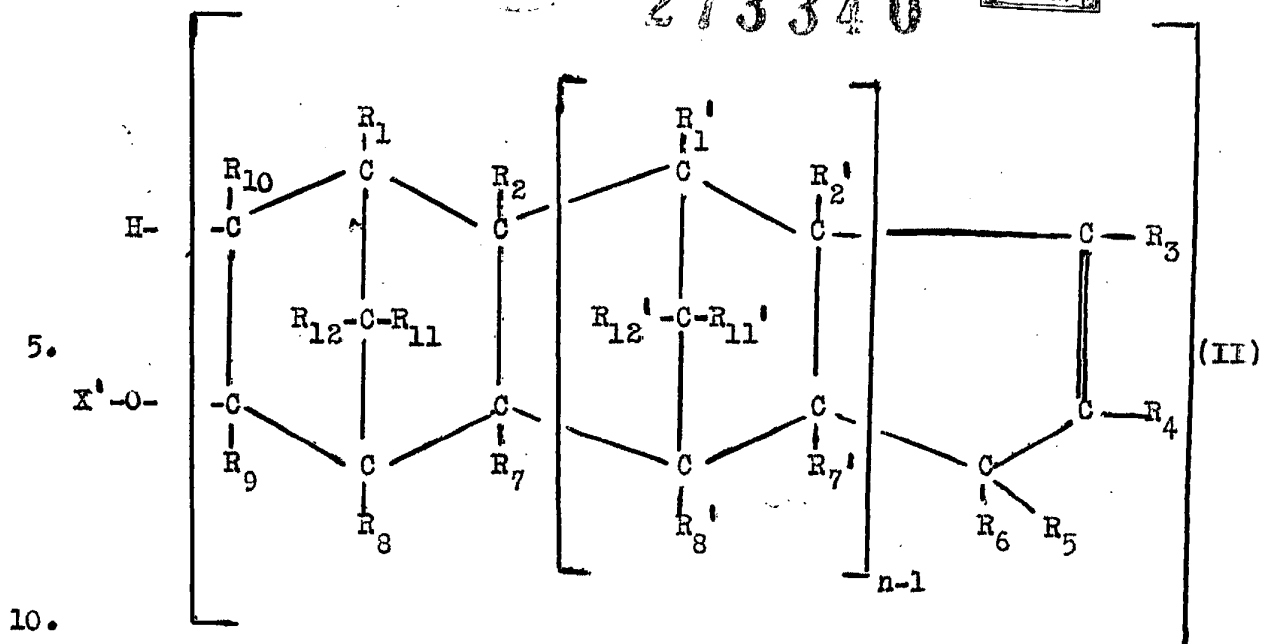
X significa un radical de hidrocarburos alifáticos o aralifáticos sustituidos mediante por lo menos un grupo epoxi, y

20. n un número entero entre 1 y 5.

Los nuevos poliépoxydos (I) de acuerdo con la invención, se obtienen cuando se tratan combinaciones de la fórmula



273340



con agentes epóxicos, en los que los radicales

$R_1 - R_{12}$  y  $R_1', R_2', R_7', R_8', R_{11}'$  y  $R_{12}'$  contienen átomos de hidrógeno o radicales alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

15.  $X'$  significa un radical de hidrocarburos alifáticos o aralifáticos que tienen por lo menos un doble enlace  $C=C$  etilénico, y

$n$  significa un número entero de 1 a 5.

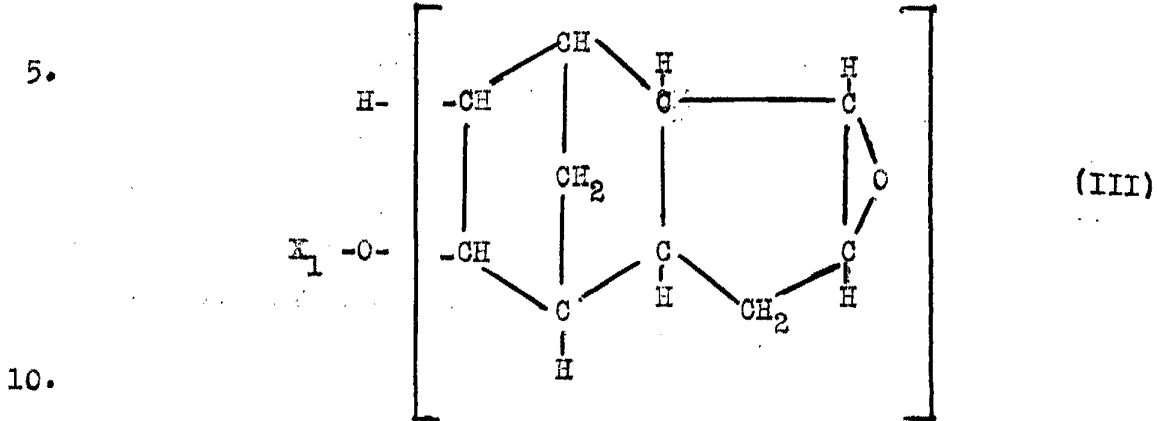
20. La epoxidación de acuerdo con la presente invención de los dobles enlaces  $C=C$  tiene lugar mediante métodos usuales, preferentemente con ayuda de perácidos orgánicos, tales como ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido peradipínico, ácido monoperftálico, etc.; además se pueden emplear mezclas de agua y ácidos orgánicos, como ácido fórmico, o anhídridos de ácido, como anhídrido acético o anhídrido succínico. También puede servir como agente de epoxidación el ácido hipocloroso, a cuyo efecto se adiciona  $HOCl$  en una primera etapa, y en una segunda etapa bajo la acción de un agente que desdobra

25.

273340



HCl por ejemplo alcalís muy fuertes, se forma el grupo epoxi  
Los poliepóxidos accesibles más ligeros son de la  
fórmula



en la que

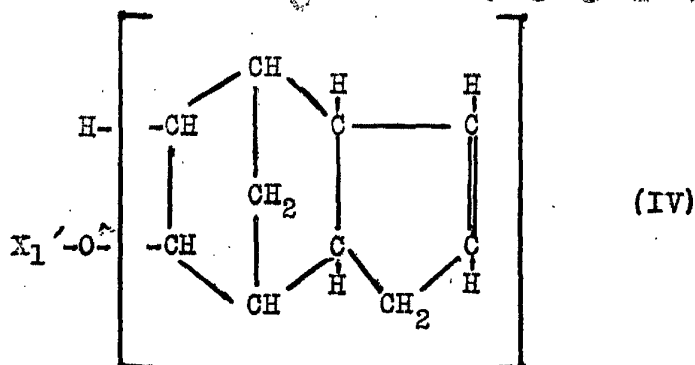
15.

$X_1$  significa un radical de hidrocarburos alifáticos, con 3 a 18 átomos de carbono, sustituidos mediante por lo menos un grupo epóxido.

20.

Estos epóxidos se obtienen líquidos con baja viscosidad en estado destemplado de color oscuro, los cuales se dejan transformar mediante agentes de endurecimiento apropiados por ejemplo, anhídrido dicarboxílico, en productos apropiados, con las propiedades técnicas señaladas.

Se logran estos epóxidos preferidos, cuando se tratan con agentes de epoxidación compuestos de la fórmula



en la que

10.  $X_1'$ , significa un radical de hidrocarburos alifáticos, con 3 a 22 átomos de carbono, que contiene por lo menos un doble enlace C=C etilénico.

15. Los polidihidrociclopentadienos empleados, como primeras materias, de las fórmulas II o IV son en parte compuestos conocidos. Se preparan convenientemente mediante adición de alcoholes de las fórmulas  $X'-OH$  o bien  $X'_1-OH$  a policiclopentadieno o diciticlopentadieno. También se puede primero adicionar agua a un policiclopentadieno o diciticlopentadieno y esterificarse el dihidropoliciclopentadienol o dihidrodiciticlopentadienol obtenidos con un alcohol  $X'-OH$  o  $X'_1-OH$  mediante métodos usuales.

20.

Como alcoholes de la fórmula  $X'-OH$  se citan:

- Alcohol cinámico
- Alcohol crotilico
- 25. Alcohol metalilico
- Rodinol
- Oleilalcohol
- Alcohol linolénico
- Alcohol linoleico;

30. mediante hidrogenación de mezclas de ácidos grasos natura-



273340

les insaturados, como ácidos linoleicos, ácidos grasos de soja o ácidos grasos de sebo, se obtiene una mezcla de alcoholes grasos insaturados superiores y particularmente, alcohol alílico.

5. Como policiclopentadienos o dicitlopentadienos, a los que pueden adicionarse los alcoholes de la fórmula  $X'-OH$ , se citan por ejemplo:
- Metildicitlopentadieno,
  - Dimetildicitlopentadieno,
10. Tricitlopentadieno,  
Tetracicitlopentadieno,  
Hexametilhexasicitlopentadieno,  
y particularmente el propio dicitlopentadieno.
15. Los poliepóxidos de acuerdo con la invención reaccionan con los endurecedores usuales para las combinaciones epóxidas. Se dejan, por consiguiente, mojar o endurecer mediante la adición de tales endurecedores análogos como otras combinaciones epóxidas, polifuncionales o resinas epóxidas. Los
20. compuestos en cuestión vienen básicos o particularmente ácidos como tales endurecedores.
- Se han mostrado como apropiadas: Aminas o amidas, tales como aminas primarias, secundarias y terciarias aromáticas y alifáticas, por ejemplo fenilenoendiamina, bis- $\beta$ -aminofenilmetano, etilenodiamina, N,N-dietilenetilenodiamina, dietilenotriamina, tetra- $\alpha$ -etil-dietilenotriamina, trietilenotetramina, N,N-dimetil-propilenodiamina, bases energicas, como tris- $\alpha$ -dimetilaminometilfenol, dicitandamida, resinas urea-formaldehído, resinas melamina-formaldehído, poliamidas,
30. por ejemplo fenoles polivalentes sobre poliamidas alifa-

273340



- ticas y ácidos grasos insaturados di- o trimerizados, por ejemplo resorcina, bis-4-oxifenil-dimetilmetano, resinas de aldehído fenólico, productos de reacción de alcoholatos de aluminio o fenolatos de aluminio con compuestos de reacción tautómera del tipo ester acetacético, catalizadores Friedel-Crafts, por ejemplo  $AlCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $SnCl_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BF_3$  y sus complejos con compuestos orgánicos, boratos de fluor metálicos, tales como borato cálcico de fluor, ácido fosforoso, boroxinas, tales como trimetoxiboroxina.
- 5.
10. Se emplean de preferencia, como endurecedores, ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo, anhídrido ftálico, anhídrido metil-endometilentetrahidroftálico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido exacloroendometilentetrahidroftálico, o anhídrido endometilentetrahidroftálico o sus mezclas; anhídrido maleico o anhídrido succino; se puede utilizar con, dado el caso, acelerantes, como aminas terciarias o bases-Lewis fuertes, tales como alcoholatos alcalinos, y además ventajosamente productos polihidroxílicos, tales como hexanotriol, glicerina.
- 15.
20. Para el endurecimiento de las resinas epóxidas de acuerdo con la invención, con anhídridos carboxílicos se utilizan ventajosamente el equivalente de solamente un 0,3 a 0,9 gramos de grupo anhídrido sobre el equivalente de 1 gramo del grupo epóxido. Para el empleo de acelerantes básicos, tales como alcoholatos alcalinos o sales alcalinas de ácidos carboxílicos, se pueden utilizar el equivalente de 1 gramo de grupos anhídridos.
- 25.
30. La expresión "endurecimiento", como aquí se emplea, significa la transformación de productos epóxidos anteriores en resinas insolubles e infusibles.



273340

- Las mezclas endurecibles sobre los poliepoxis y agentes de endurecimiento para resinas de epóxido, tales como preferentemente anhídrido dicarboxílico o anhídrido polycarboxílico contienen, además ventajosamente una parte de éter adecuado, sin embargo, estos grupos epóxidos se saponifican enteramente o en parte en grupos hidroxilo y/o otros productos polihidroxílicos hemectantes eficientes. Naturalmente se pueden adicionar a los productos epóxidos endurecibles asimismo otros epóxidos como por ejemplo éter monoglicidílico o poliglicidílico de monoalcoholes o polialcoholes, como alcohol butílico, 1,4-butandiol, o glicerina, o bien de monofenoles o polifenoles, como resorcina, bis-4-oxi-fenil-dimetilmetano, o productos de condensación de aldehídos con fenoles (Novolake), y además ésteres poliglicidílicos de ácidos polycarboxílicos, tales como ácido ftálico, como también aminopoliepoxis, como se obtienen, por ejemplo, mediante dehidrohalogenización de productos de reacción sobre epihalogenohidrina y aminas primarias o secundarias, como n-butylamina, anilina o 4,4'-di-monometilamino-difenilmetano.
5. Los productos epóxidos endurecibles o bien mezclas con endurecedores pueden transponerse además por el endurecimiento en cualquier fase con cuerpos de relleno, plastificantes, sustancias que colorean etc. Como agente de extensión y carga pueden utilizarse, por ejemplo asfalto, bitumen, fibra de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolin, ácido silícico (AEROSIL) finamente dividido o polvo metálico.
10. Los productos epóxidos endurecibles o bien mezclas con endurecedores pueden transponerse además por el endurecimiento en cualquier fase con cuerpos de relleno, plastificantes, sustancias que colorean etc. Como agente de extensión y carga pueden utilizarse, por ejemplo asfalto, bitumen, fibra de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolin, ácido silícico (AEROSIL) finamente dividido o polvo metálico.
15. Los productos epóxidos endurecibles o bien mezclas con endurecedores pueden transponerse además por el endurecimiento en cualquier fase con cuerpos de relleno, plastificantes, sustancias que colorean etc. Como agente de extensión y carga pueden utilizarse, por ejemplo asfalto, bitumen, fibra de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolin, ácido silícico (AEROSIL) finamente dividido o polvo metálico.
20. Los productos epóxidos endurecibles o bien mezclas con endurecedores pueden transponerse además por el endurecimiento en cualquier fase con cuerpos de relleno, plastificantes, sustancias que colorean etc. Como agente de extensión y carga pueden utilizarse, por ejemplo asfalto, bitumen, fibra de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolin, ácido silícico (AEROSIL) finamente dividido o polvo metálico.
25. Los productos epóxidos endurecibles o bien mezclas con endurecedores pueden transponerse además por el endurecimiento en cualquier fase con cuerpos de relleno, plastificantes, sustancias que colorean etc. Como agente de extensión y carga pueden utilizarse, por ejemplo asfalto, bitumen, fibra de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolin, ácido silícico (AEROSIL) finamente dividido o polvo metálico.
30. Las mezclas sobre los compuestos epóxidos de acuerdo con la invención y endurecedores pueden utilizarse en estado envasado o no, y en su caso en forma de soluciones o



273340

emulsiones, como medio auxiliar textil, resinas para laminar medios para pinturas, lacas, resinas para inmersión, plásticos nobles, masas para pintar, para rellenantes y para colocar con espátula, adhesivos, masas plásticas y otras a preparar por tales medios. Las nuevas resinas son especialmente valiosas en la industria eléctrica como masas aislantes.

5.

En los ejemplos siguientes las partes significan partes en peso, los porcentajes, tantos por ciento sobre el peso; la relación de las partes en peso a las partes en volumen es la misma que hay entre un kilogramo y un litro; las temperaturas se indican en grados Celsius.

10.

Los valores para equivalentes epóxidos Kg. se determinaron mediante el método con ácido bromhídrico en ácido acético gracial descrito por A.J. Durbetaki en "Analytical Chemistry", Volumen 28, nº 12, Diciembre 1956, páginas 2000-2001.

15.

#### E J E M P L O 1

En un recipiente de reacción proveído con agitador, termómetro interior y embudo cuentagotas con llave, se disuelven 108,5 partes que corresponden a 1 equivalente del doble enlace de aliloxidihidrodiciclopentadien<sub>8(ó 9)</sub>-aliloxi-triciclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-decen-<sub>5</sub>, que en forma conocida de acuerdo con la patente Estadounidense nº 2.393.608 se preparan sobre diciclopentadieno y alcohol alílico en 315 partes de acetato etílico y se enfría en un baño de agua a 13-15°. Durante 40 minutos se deja a la temperatura indicada del baño, y se añaden gota a gota 183 partes de una solución acuosa al 50% de ácido peracético, que corresponde a 1,2 moles de oxígeno activo. Además se calienta el contenido del matraz a unos 20°. La mezcla turbia se agita durante

20.

25.

30.



273340

unas 21 horas a una temperatura interior de 20° y acto seguido durante unas 26,5 horas a 40°. Luego se enfría la mezcla a unos 20°. Bajo agitación y enfriado se añaden dentro de unos 30 minutos 125 partes en volumen de lejía de sosa acuosa 10n a una temperatura interior de 20-30° en pequeñas porciones. La capa acuosa se precipita y deja abandonada, la cual se separa y excluye de la mezcla.

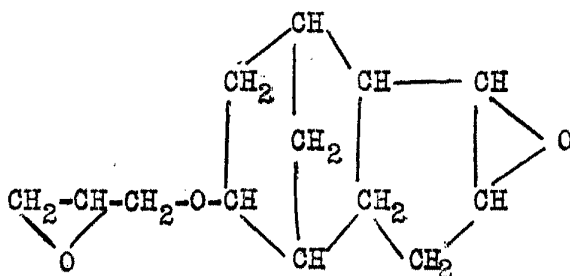
5.

La fase orgánica lavada 3 veces con unas 100 partes de agua se destila en primer lugar bajo presión reducida a una temperatura de baño de 30° y finalmente durante 1 1/2 hora a una temperatura de baño de 55° y una presión de unos 0,15 mm. de columna de mercurio. Como residuo quedan después 110 partes de líquido incoloro, claro con un título epóxido de un 0,7 Kgs de equivalente epóxido, que consta principalmente de 8 (ó 9)-glicidiloxi-3,4-epoxi-triciclo (5,2,1,0<sup>2,6</sup>)-decano de la fórmula

10.

15.

20.



E J E M P L O 2

25.

En un recipiente de reacción provisto con refrigerante de reflujo, agitador, termómetro interior y embudo cuantagotas con llave se disuelven 101,5 partes (que corresponden a 0,94 equivalente del doble enlace) de alil-oxidihidrodici-



273340

- olopentadieno en 405 partes de cloroformo. Se agregan bajo agitación 110 partes de anhídrido succínico y 1,1 parte de carbonato de sodio anhidro a la solución y se calienta la mezcla con ayuda de un baño de agua a unos 40°. Acto seguido se añaden a la mezcla 44 partes de una disolución acuosa al 85% de agua oxigenada, que contiene 1,1 moles activos de oxígeno, en el término de 30 minutos. Además se calienta la mezcla durante un tiempo muy corto a unos 62° y se enfría de nuevo a una temperatura de baño de 45°. Acto seguido se eleva la temperatura en el término de 15 minutos a 52°. La mezcla se agita durante unas 3,5 horas a una temperatura interior de 51°, luego se enfría a 20°. El ácido succínico que se separa, se filtra y se lava 3 veces con 100 partes de cloroformo, Este extracto de cloroformo se combina con el filtrado principal y la solución de cloroformo se agita, con adición de 53 partes de carbonato sódico, durante 15 horas a temperatura ambiente. La sal se filtra y se lava con cloroformo. El filtrado de cloroformo combinado (1120 partes de volumen) se lavan 2 veces con 200 partes de agua. Luego se elimina el disolvente en gran parte primero a una temperatura de baño de 50° bajo presión reducida y seguidamente por completo a una presión de unos 0,1 mm. de columna de mercurio, Como residuo quedan después 108 partes de líquido incoloro, claro con un título de un 7,5 Kg de equivalente epóxido que consta principalmente de 8 (ó 9)-glicidiloxi-3,4-epoxi-triciclo (5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-decano.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.



273340

EJEMPLO 3

740 partes de oleiloxi-dihidrodiciclopentadien-(8(6 9)-oleiloxi-triciclo-5.2.1.0<sup>2,6</sup>-7-decen-3), que se prepara en forma conocida de acuerdo con la patente estadounidense n<sup>o</sup> 2.393.608 con diciclopentadieno y oleilalcohol, se mezclan con 2000 partes de etilbenceno y 15 partes de acetato sódico anhidro. Bajo agitación se añaden en el curso de 1 hora, 840 partes de ácido peracético al 42%. La temperatura se conserva al principio mediante refrigeración, y luego mediante adición de calor exterior a 40°. Después de 3 horas a 40°, la mezcla ha reaccionado, y la cantidad teórica de ácido peracético se consume. Se enfría, se separa la capa acuosa inferior y se lava la solución dos veces con 250 partes de agua.

La solución se evapora bajo la acción de 900 partes en volumen de etilbenceno en vacío mediante bomba de agua. El residuo se libera finalmente a 110° en alto vacío, del disolvente restante. Se obtienen 792 partes de resina epoxi diluida con un título epóxido de 4,14 kg. de equivalente epóxido, la cual contiene principalmente 8 (6 9)-(9', 10'-epoxioctadeciloxi)-3,4-epoxi-triciclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-decano.

EJEMPLO 4

52.2 partes de resina epoxi, obtenida de acuerdo con el ejemplo 3, 8,0 partes de 3,4-epoxihexahidrobenzalgllicerina (con 4,38 kg. de equivalente epoxi) y 31,5 partes de anhídrido ftálico se funden juntos a 120° y se envasan en un molde de fundición de aluminio (40x10x140 mm). La mezcla endurece 22 horas a 120° y 24 horas a 160°. El cuerpo fundido obtenido muestra las siguientes propiedades:

Estabilidad al calor según Martens (DIN)	52°
Resistencia a la flexión	8,7 kg/mm <sup>2</sup>
Resistencia a la flexión por choque	12,0 cmkg/cm <sup>2</sup>

273340



La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

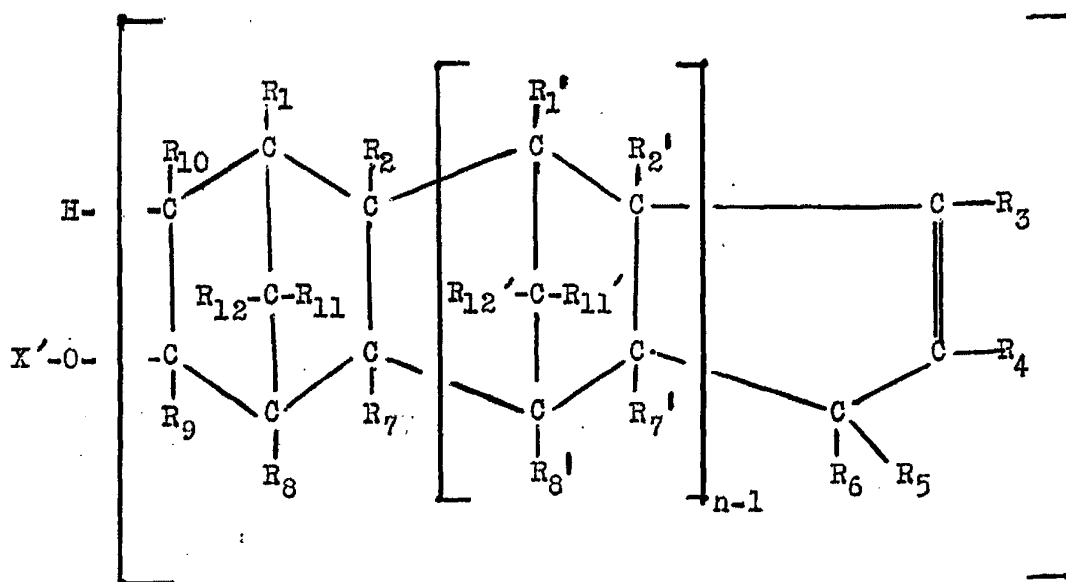


273340

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas Nº 14659/60 del 30 diciembre 1960 y Nº 12502/61 del 30-10-61, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos poliepóxidos, caracterizado, porque con agentes que epoxidan, se tratan compuestos de la fórmula



en la que

los radicales  $R_1-R_{12}$  y  $R_1', R_2', R_7', R_8', R_{11}'$  y  $R_{12}'$  contienen átomos de hidrógeno o radicales alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

213340



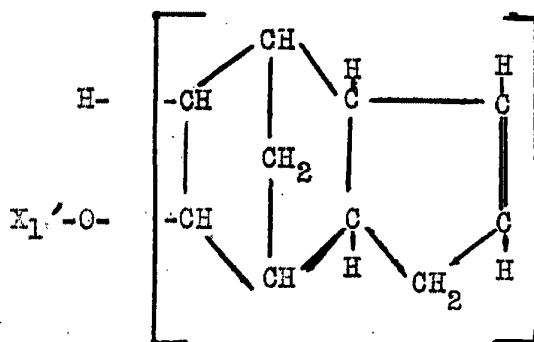
X' significa un radical de hidrocarburos alifáticos, aralifáticos, que contienen por lo menos un doble enlace C=C etilénico, y

n significa un número entero de 1 a 5.

5.

2. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado, porque como agentes que epoxidan, se tratan compuestos de la fórmula

10.



15.

en la que

X<sub>1</sub>' significa un radical de hidrocarburos alifáticos con 3 a 22 átomos de carbono, que contiene por lo menos un doble enlace C=C etilénico.

20.

3. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado, porque se utiliza, como primera materia, 8-(ó 9)-aliloxi-triciclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-decen-3.

4. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos poliepóxidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas foliadas y escritas por una sola de sus caras.

Madrid, a 29 diciembre 1961.

CIBA, S.A.

p.a.

JACQUE ISENN RIGALLES

P.P.

v.f.