



-6

288799

288799

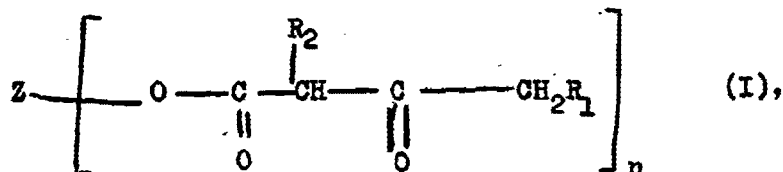
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVOS QUELATOS METALICOS CON GRUPOS EPOXIDOS", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETEA NONYME, residente en BALE (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos quelatos metálicos con grupos epóxidos, que se obtienen haciendo reaccionar derivados de éster acetoacético de la fórmula





donde

288799

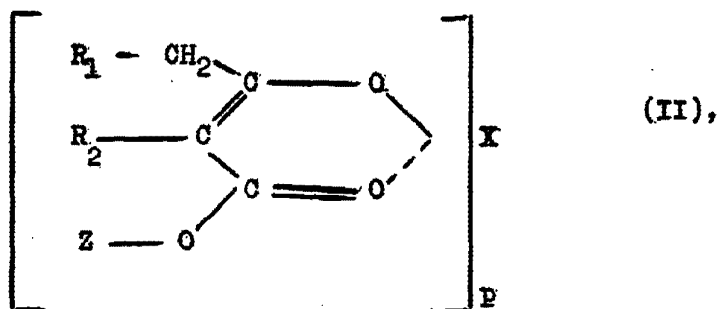
$R_1$  y  $R_2$  representan átomos de hidrógeno o radicales alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono.

$Z$  significa un radical alifático, cicloalifático o aralifático que contiene por lo menos un grupo 1-2-epóxido y

$n$  representa un número entero por valor de 1 a lo menos, de preferencia de 1 a 4,

con los compuestos metálicos aptos para formar compuestos queláticos estables con los compuestos beta-dicarbonílicos.

Si se parte de por ejemplo de compuestos de la fórmula (I), en que  $n = 1$ , se obtienen quelatos de la fórmula general



donde

15.

$R_1$ ,  $R_2$  y  $Z$  tienen el mismo significado que en la fórmula (I),

$X$  significa un átomo de metal o un complejo metalífero que forma con los compuestos beta-dicarbonílicos un enlace quelático estable, y





288799

- el glicidol,
- el éter monoglicídico de etilenglicol,
  - el alcohol 3,4-epoxi-hexahidrobencílico,
- el alcohol 3,4-epoxi-6-metil-hexahidrobencílico,
- 5. - el 3,4-epoxi-tetrahydro-diciclopentadienol-8,
  - la 3,4-epoxi-hexahidrobenzal-glicerina
  - la 3,4-epoxi-6-metil-hexahidrobenzal-glicerina,
  - el 3,4-epoxi-hexahidrobenzal-1,2,5-hexantriol,
  - el 3,4-epoxi-hexahidrobenzal-1,1,1-trimetilol-propano,
- 10. - el 3,4-epoxi-hexahidrobenzal-1,2,4-butantriol,
  - la 3,4-epoxi-2,5-endometilen-hexahidrobenzal-glicerina,
  - los productos de adición, epoxidados en el anillo ciclohexénico, de 1 mol de agua o 1 mol de un polialcohol, como etilenglicol, 1,4-butandiol, glicerina o sorbita, a 1 mol de 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohex-3-en-acroleín-acetal o 1,1-bis-(hidroximetil)-6-metil-ciclohex-3-en-acroleín-acetal, como por ejemplo el 3-hidroxietil-2,4-dioxospiro-(5.5)-9,10-epoxi-undecano o el 3-hidroxietoxietil-2,4-dioxospiro-(5.5)-9,10-epoxiundecano,
- 20. - el éter mono-(3,4-epoxi-tetrahydro-diciclopentadién-8-ílico) de etilenglicol,
  - el éter mono-(3,4-epoxi-tetrahydro-diciclopentadién-8-ílico) de dietilenglicol,
- 25. - el éter mono-/3,4-epoxitetrahydro-diciclopentadién-8-ílico) de glicerina,
  - el éter mono-(3,4-epoxi-tetrahydro-diciclopentadién-8-ílico) de polipropilenglicol,
- 30. - el éter mono-(3,4-epoxi-tetrahydro-diciclopentadién-8-ílico) de sorbita,



288799

- el éster mono-(3,4-epoxi-hexahidrobencico) de 1,4-butandiol, y
- el éster mono(3,4-epoxi-hexahidrobencico) de 1,3-butandiol.

5. En concepto de poliepóxidos provistos de grupos hidróxilos cabe mencionar a título de ejemplo:

- el éster bis-(3,4-epoxi-tetrahidro-diciclopentadién-8-flico) de glicerina,
- el éster bis-/3,4-epoxi-tetrahidro-diciclopentadién-8-flico) de 1,1,1-trimetilolpropano,
- 10. - el éster bis-(3,4-epoxi-tetrahidro-diciclopentadién-8-flico) de 1,2,4-butantriol,
- el éster bis-(3,4-epoxi-tetrahidro-diciclopentadién-8-flico) de 1,2,6-hexantriol,
- 15. - el 3-hidroxi-1,1-bis-(glicidiloximetil)-ciclohexano,
- la bis-(3,4-epoxi-6-metil-hexahidrobencal)-D-sorbita y
- la bis-(3,4-epoxi-hexahidrobencal)-glucosa.

20. Cabe mencionar aquí además los productos técnicos que se obtienen en la epoxidación de compuestos alifáticos o cicloalifáticos varias veces insaturados, por ejemplo con perácidos orgánicos, como el ácido peracético. Tales productos técnicos de epoxidación contienen siempre una porción,

25. más o menos grande según las condiciones de reacción durante la epoxidación, de monoepóxidos y/o poliepóxidos con grupos hidróxilos, los cuales están originados por hidrólisis parcial de una porción de los poliepóxidos formados primera-



288799

mente, en concepto de compuestos alifáticos o cicloalifáticos insaturados que pueden servir de materiales de partida para preparar tales productos técnicos expoxidados con grupos hidróxilos, cabe mencionar, a título de ejemplo:

- 5. - el butadieno,
- los polibutadienos o los copolimerizados del butadieno con compuestos insaturados etilénicamente, como el estireno o el acetato de vinilo,
- el vinilciclohexeno,
- 10. - el limoneno,
- el dicitlopentadieno,
- el éster bis-(dihidrodicitlopentadien-8-ílico) de etilenglicol,
- el éster di-(hidrodicitlopentadien-1)-alílico,
- 15. - los compuestos con dos radicales ciclohexenilicos, como el bis-(ciclohex-3-en-carboxilato) de dietilenglicol,
- el bis-(ciclohex-3-enil-metil)-succinato,
- el (6-metil-ciclohex-3-enil-metil)-6-metil-ciclohex-3-en-carboxilato y
- 20. - el delta<sup>3</sup>-tetrahidrobenzal-(ciclohex-3-en-1,1-dimetanol).

Asimismo cabe mencionar aquí las mezclas técnicas de ésteres poliglicídlicos que se obtienen por reacción de

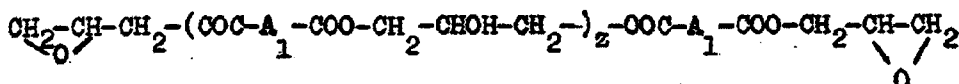
- 25. ácidos carboxílicos alifáticos polivalentes, como el ácido succínico o el ácido adípico, o en particular de ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes, como el ácido ftálico o el ácido tereftálico, con epiclorohidrina o diclorohidrina en presencia de álcali. Tales mezclas técnicas contienen
- 30. siempre, además de los ésteres poliglicídlicos simples, como por ejemplo el adipinato de diglicidilo o el ftalato

288799

126



de diglicidilo, una porción más o menos grande, según las condiciones de reacción durante la esterificación, de ésteres poliglicídlicos polímeros, por ejemplo de la fórmula



5. donde  $\text{A}_1$  significa el radical hidrocarburo de un ácido dicarboxílico y

$z$  representa un número pequeño por valor de 1 a lo menos, por ejemplo 1, 2, 3, ó 4.

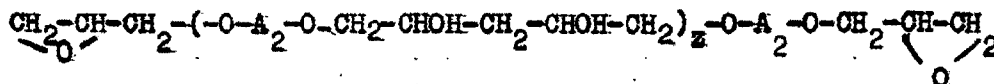
10. También cabe mencionar las mezclas técnicas de ésteres poliglicídlicos que se obtienen por esterificación del alcoholes, difenoles o polifenoles bivalentes, o polivalentes con epiclorohidrina o diclorohidrina en presencia de álcali. Tales mezclas técnicas pueden derivarse de glicoles, como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilglicol, el 1,2-propandiol, el 1,3-propandiol, el 1,4-butandiol, el 1,6-pentandiol, el 1,6-hexantriol, el 2,4,6-hexantriol y la glicerina, y en particular de difenoles o polifenoles, como las novolacas de fenol o cresol, la resorcina,
15. la pirocatequina, la hidroquinona, la 1,4-dihidroxinaftalina, el bis-(p-hidroxifenil)-metano, el bis-(p-hidroxifenil)-metil-fenilmetano, el bis-(p-hidroxifenil)-tolilmetano, el
20. 4,4'-dihidroxidifenilo, la bis-(p-hidroxifenil)-sulfona y

288799



en particular el bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano.

5. Tales mezclas técnicas contienen siempre, además de los éteres poliglicídlicos simples, como por ejemplo el éter diglicídlico de etilenglicol o el éter diglicídlico de resorcionol, una proporción más o menos grande, según las condiciones de reacción durante la esterificación, de éteres poliglicídlicos polímeros, por ejemplo de la fórmula



donde

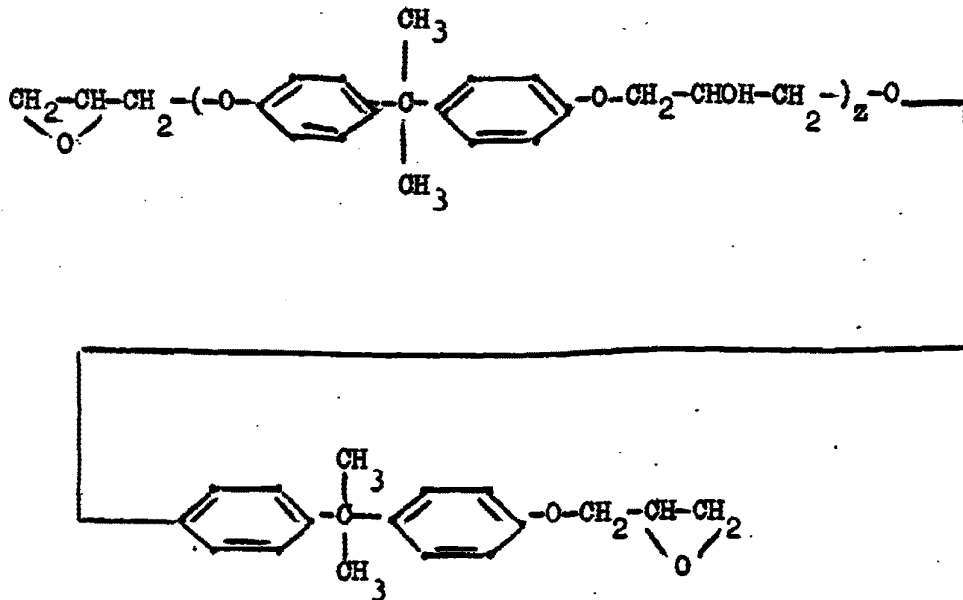
10.  $\text{A}_2$  significa el radical hidrocarburo de un dialcohol o de un difenol y

$z$  representa un número pequeño por valor de 1 a lo menos, por ejemplo, 1, 2, 3, o 4.

15. Merecen mención aquí en particular las resinas epóxidas técnicas fusibles, líquidas o sólidas a la temperatura ambiente, que se obtienen por reacción de epiclorohidrina con bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetanol (= bisfenol A) y que constituyen mezclas de éteres poliglicídlicos de la fórmula general



288799



donde

z significa un número entero, por ejemplo, 0, 1, 2, 3 ó 4.

5. En las mezclas líquidas o muy viscosas a la temperatura ambiente que tienen un contenido epóxido de 3,8 a 5,8 equivalentes epoxidicos prepondera en tal caso la proporción del éter diglicidílico simple ( $Z = 0$ ) y del polímero con grupos hidróxilos más bajo ( $z = 1$ ). En las mezclas fusibles sólidas a la temperatura ambiente se presentan predominantemente éteres poliglicidílicos polímeros ( $Z = 1, 2, 2, 4, \text{ etc}$ ), y en tal caso el coeficiente medio de z resulta

288739



5. tanto mayor cuanto más alto es el punto de fusión y cuanto más bajo es el contenido de epóxido de la resina epóxida técnica correspondiente. En ocasiones, tales mezclas técnicas pueden contener adicionalmente grupos hidróxilos, originados de los grupos terminales de éter glicídico por hidrólisis.

10. Como compuestos metálicos que pueden hacerse reaccionar con los derivados de éster acetoacético de la fórmula (I) para formar quelatos estables, son aptos las sales o las sales complejas que se derivan de metales de los grupos I-B, II-A, III-A, III-B, IV-A, IV-B, V-A, VI-A, VII-A y VIII-A del sistema Periódico. Cabe mencionar a título de ejemplo los haluros, sulfatos, nitratos y acetatos de metales como el escandio, el titanio, el vanadio, el cromo, el manganeso, el hierro, el cobalto, el níquel, el zinc, el cobre, el aluminio, el berilio, el galio, el magnesio, el calcio, el estroncio, el bario, el itrio, el circonio, el niobio, el molibdeno, el rubidio, el renio, el paladio, el hagnio, el tantalio, el volframio, el rodio, el osmio, el indio, el platino, el cerio, el mercurio, el plomo, el torio, el estaño, el bismuto, y el uranio, además de los complejos de estos metales, como el vanadilo, el uranilo y las aminas de cobre, níquel o cobalto. Por otra parte, para la formación de quelatos pueden emplearse también, en lugar de las sales simples con ácidos inorgánicos u orgánicos, ciertos compuestos metaloorgánicos, de los metales antes indicados, por ejemplo alcoholatos como el etilato de aluminio, el isopropilato de aluminio, y el butilato de aluminio, ésteres como el éster tetrabutílico del ácido titánico o el orto-tita-

15.

20.

25.



288799

nato de tetre-etilenglicol; o quelatos formados con ligandos volátiles simples, por ejemplo acetatos de acetilo como el tris-acetilacetato de cromo, el bis-acetilacetato de vanadilo, el etilacetoacetato de cobre o el etilacetoacetato de cromo. De preferencia se emplean ésteres de ácido titánico o alcoholatos de aluminio.

5.

La reacción de las sales metálicas, de los complejos metálicos o de los quelatos metálicos (la llamada transquelatación) con los derivados de éster acetoacético con grupos epóxidos, de la fórmula (I), se efectúa en general por calentamiento de los componentes de la reacción, con separación continua de los ligandos volátiles así liberados eventualmente en presencia de disolventes, como el metanol,

10.

Si se emplean las sales metálicas de ácidos fuertes, como por ejemplo los cloruros o sulfatos, la reacción se realiza por lo general en presencia de álcalis fuertes, como el hidróxido sódico o el hidróxido potásico, capaces de ligar el ácido liberado. Si se emplean haluros metálicos, como por ejemplo cloruros metálicos, la reacción con acetoacetato provisto de grupos epóxidos puede realizarse en ciertos casos también sin álcali, por calentamiento prolongado. En tal caso,

15.

una parte de los grupos epóxidos presentes actúan como aceptor de haluro de hidrógeno, con formación de grupos de clorohidrina. Los quelatos metálicos así obtenidos presentan entonces un contenido más bajo de epóxido y un contenido relativamente alto de halógeno o de cloro.

20.

25.

En la reacción según este invento se introduce como centro de coordinación del ión metálico o el ión complejo metálico. En el caso más sencillo, cuando el derivado de e-

66 J.



288799

5. ter acetacético de la fórmula (I) contiene como ligando un solo grupo de éster acetoacético, se originan quelatos de la fórmula II con un solo centro de coordinación X. Si el derivado que de éster acetoacético (I) contiene más de un grupo de éster acetoacético, pueden originarse entonces compuestos queláticos oligómeros o polímeros de estructura más o menos complicada con varios centros de coordinación.

10. Centros de coordinación de esta índole que se prefieren son, por ejemplos, los iones metálicos, como  $Be^{II}$ ,  $Mg^{II}$ ,  $Al^{III}$ ,  $C^{II}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Mn^{III}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Co^{III}$ ,  $Mi^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Sr^{II}$ ,  $Ba^{II}$ ,  $Zr^{IV}$ ,  $Ti^{IV}$ ,  $Cd^{II}$ ,  $Ce^{IV}$ ,  $Hg^{II}$ ,  $Pb^{II}$  y  $Ra^{IV}$ , además de

15. los iones complejos metálicos, como  $V^{IV}O_4$ ,  $U^{VI}O_2$ ,  $Mo^{VI}O_2$  o  $Cu^{II}(NH_3)_4$ , así como los iones complejos metalorgánicos, como  $Ti^{IV}(O-C_4H_9)_2$ . Entre éstos se prefieren a su vez de manera particular  $Al^{III}$ ,  $Ti^{IV}$  y asimismo los iones complejos que contienen Al o Ti.

20. Los quelatos metálicos con grupos epóxidos a que se refiere este invento se diferencian fundamentalmente unos de otros por sus propiedades físicas, según la índole de los ligandos, combinados en el complejo metálico y también según la índole de los iones metálicos, o iones, complejos metálicos utilizados para la formación de los quelatos a partir de los ligandos y pueden constituir productos viscosos hasta gomosos o también cuerpos sólidos de punto de fusión elevado.

25. En todo caso, sin embargo, estos quelatos metálicos son fusibles y pueden endurecerse con los endurecedores corrientes para las resinas epóxidas formando productos reticulados de peso molecular elevado, con extraordinaria estabilidad a la temperatura.



288799<sup>6</sup>

5. Además, los nuevos quelatos metálicos constituyen valiosos aceleradores para el endurecimiento de resinas epóxicas con los endurecedores corrientes, como en particular las poliaminas o los anhídricos policarboxílicos, para lo cual se emplea de conveniencia alrededor de 0,01 a 15% en peso de quelato metálico con grupos epóxidos, en relación a la cantidad de resina epóxida sin metal.

10. Objeto del invento aquí expuesto son por lo tanto también mezclas endurecibles a base de compuestos 1,2-epoxídicos, con una equivalencia de 1,2-epóxido mayor que 1, y endurecedores para las resinas epóxicas, mezclas que se caracterizan por el hecho de contener además, como acelerador del endurecimiento, 1 a 10% en peso de los nuevos quelatos metálicos con grupos epóxidos, en relación a la cantidad en peso de compuesto epoxídico sin metal.

15. En concepto de compuestos 1,2-epoxídicos sin metal, con una equivalencia de 1,2-epóxido mayor que 1, que pueden emplearse en las mezclas endurecibles, cabe mencionar a título de ejemplo:

20. Los éteres poliglicídílicos de alcoholes polivalentes, como el butan-1,4-diol - o la glicerina, o de fenoles polivalentes, como la resorcina, el bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano o los productos de condensación de aldehídos con fenoles (novolacas); los ésteres poliglicídílicos de ácidos policarboxílicos, como por ejemplo el ácido ftálico; los aminopoliepóxidos, como los que se obtienen por deshidrohalogenación de los productos de reacción a base de epihalogenhidrina y aminas primarias o secundarias, como la anilina, el 4,4'-diaminodifenilmetano o el 4,4'-di-(monometilamino)-di-

288799



5. fenilmetano, así como los compuestos alicíclicos que contienen varios grupos epóxidos, como el dióxido de vinilciclohexeno, el dióxido de limoneno, el éter bis-(3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadien-8-flico) de etilenglicol, el éter 3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadienil-8-epóxido o el 3,4-epoxihexahidrobenzal-(3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol).

10. En concepto de endurecedores corrientes para las resinas epóxidas cuya acción puede acelerarse mediante la adición de los nuevos quelatos metálicos con grupos epóxidos, cabe mencionar a título de ejemplo:

15. Aminas o amidas, como las aminas alifáticas y aromáticas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo monobutilamina, dibutilamina y tributilamina, m-fenilendiamina, bis-(p-aminofenil)-metano; bis-(p-aminofenil)-sulfona, etilendiamina, N-hidroxi-etilendiamina, N,N-dietilendiamina, tetra-(hidroxi-etil)-di-etilentriamina, dietilentriamina, tri-etilentetramina, trimetilamina, dietilamina, tri-etanolamina, bases Mannich como el tris-(dimetilaminometil)-fenol, piperidina, piperacina, guanidina y derivados guanidínicos como la fenildiguanidina o la difenilguanidina, di-ciandiamina, resinas de urea/formaldehído, resinas de melamina/formaldehído, resinas de anilina/formaldehído, polímeros de aminocestirenos, poliamidas, por ejemplo, las de poliaminas alifáticas y ácidos grasos insaturados di- o tri-merizados, polisulfuros polímeros (tio-xol), isocianatos, isotiocianatos, ácido fosfórico; ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo anhídrido ftálico, anhídrido metilendometiletetrahidroftálico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido hexacloroendometil-

288799-6



5. lentetrahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico anhídrido maléico, anhídrido succínico, dianhídrido pirome-  
lítico, o sus mezclas; fenoles polivalentes, por ejemplo re-  
sercina, hidroquinona; resinas de fenol-aldehído, resinas de  
fenol-aldehído modificadas, con aceite, productos de reacción  
de alcoholatos o fenolatos de aluminio, con compuestos de  
reacción tautómera del tipo del éster acetoacético, catali-  
zadores de Friedel-Crafts, por ejemplo  $AlCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $SnCl_4$ ,  
 $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BF_3$  y sus complejos con compuestos orgánicos,  
10. fluorobatos, metálicos como el fluoroborato de zinc y bo-  
rexinas, como la trimetoxiboroxina.

15. Las mezclas endurecibles de este invento pueden a-  
demás, combinarse en cualquier fase, antes del endurecimien-  
to, con cargas de relleno, ablandadoras pigmentos, coloran-  
tes, materias ingífugas, agentes desmoldeadores, etc.

20. En concepto de agentes extensores y rellenos pueden emplearse, por ejemplo, alfalto, bitumen, fibras de  
vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolín, dolomita  
molida, dióxido de silicio, coloidal con gran superficie es-  
pecífica (AEROSIL) o polvo metálico, como el polvo de alu-  
minio.

25. Las mezclas endurecibles, pueden servir, en estado  
rellenado o sin rellenar, eventualmente en forma de solucio-  
nes de las emulsiones, como resinas de laminación, pinturas,  
barnices, de inmersión, resinas colables, masas de prensa,  
masas para enrasar y espatular, masas para el recu-  
brimiento del suelo, masas de empotración y aislamiento para  
la electrotecnia, adhesivos, etc., así como para prepa-  
rar productos de esta índole.



288739

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; la relación de las partes en peso a los volúmenes es la misma que la del kilogramo al litro; las temperaturas se expresan en grados centígrados.

5.

Para la preparación de los quelatos metálicos con grupos epóxidos que se describe en los ejemplos, se emplearon como materiales de partida los acetoacetatos siguientes:

10. I, a) - c) Productos de adición de dietano a resinas epóxidas con grupos hidróxilos, preparados por reacción de epiclorohidrina con bisfenol A.

15. a) 1000 partes de una resina epóxida (preparada de manera conocida por condensación de 1 mol de bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetanól con 2 moles, por lo menos de epiclorohidrina, en presencia de lejía sódica acuosa) líquida a la temperatura ambiente y que presenta un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes-gramos de grupos epóxílicos por kg y un contenido de grupos hidróxilos de 2,0 equivalentes-gramos de grupos hidróxilos por kg (resina epóxida A) se disuelven en 20. 500 partes de benceno y se calientan a 60°, con agitación. En el curso de 30 minutos, se instilan 84 partes (1 mol) de dietano, con lo que puede percibirse una reacción ligeramente exotérmica. Se prosigue la agitación de la mezcla a 60° durante 16 horas y se obtienen 1584 partes de solución ben- 25. cénica del acetoacetato (= solución aceto acetática I (a)). 159 partes de esta solución se separan, se concentran y se secan, hasta constancia de peso, a 100°/15 mm de hg.

288799

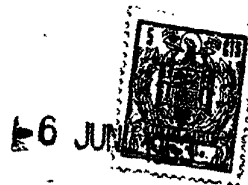


1963

Se obtienen 107 partes (97% de B teoría) de una resina líquida, de color pardo rojizo, con un contenido de epóxido de 4,9 equivalentes epoxilicos por kg.

5. b) 1000 partes de la resina epóxida A empleada antes en a) se diluyen con 500 partes de benceno, se calientan a 50° y se mezclan con 42 partes de diceteno (0,5 moles). Se prosigue agitando la mezcla reaccionar a 50° durante 58 horas. Se obtienen 1542 partes de solución bencénica del acetoacetato (= solución acetoacetática I (b) ).
10. Se concentran 308,4 partes de esta solución y se obtienen así 210 partes de una resina líquida, de color amarillo rojizo, con un contenido de epóxido de 5,07 equivalentes epoxídicos por kg.
15. c) 1000 partes de la resina epóxida A empleada antes en a) se disuelven en 500 partes de benceno y se calientan a 60°. Luego se instilan 63 partes (0,75 moles) de diceteno y se prosigue agitando la mezcla a 60° durante 19 horas. Se obtienen 1553 partes de solución bencénica del acetoacetato ( = solución acetoacetática I (c) ).
20. Se concentran y se seca 302 partes de esta solución, y se obtienen 214 partes de resina líquida, de color pardo rojizo, con un contenido de epóxido de 5,1 equivalentes epoxídicos por kg.
25. d) 1200 partes de la resina epóxida A empleada antes en A) se disuelven en 500 partes de benceno y se calientan a 90°. Luego se instilan, agitando, 101 partes de diceteno (1,2 moles) y al cabo de 16 horas, se concentra la solución rojo obscura en el evaporador giratorio y se seca el residuo

288799



a  $95^{\circ}/15$  mm de Hg hasta constancia de peso. Se obtienen 1283 partes de una resina líquida, de color pardo rojizo, con un contenido de epóxido de 4,8 equivalentes epoxídicos por kg ( = acetoacetato I (d) ).

5. e) 250 partes de una resina epóxida líquida a temperatura ambiente, que presenta un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes, epoxídicos por kg y un contenido de grupos hidróxilos de 2,0 grupos hidróxilos por kg, se mezclan con 0,3 partes de trietilamina y se calientan a  $60^{\circ}$ , con agitación. En el curso de 20 minutos se instilan luego 43 partes de diceteno, con lo que se inicia una reacción exotérmica. Se prosigue la agitación de la mezcla a  $60^{\circ}$  durante 3 horas. Luego se destilan en vacío sólo 2 partes todavía de componentes volátiles. Se obtienen 279 partes de una resina líquida, de color pardo rojizo, con un contenido de epóxido de 4,38 equivalentes epoxídicos por kg ( = acetoacetato I (e) ).
- 10.
- 15.

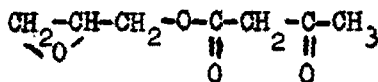
II. Producto de adición de diceteno a glicidol.

20. En un matraz provisto de refrigerador, termómetro, embudo de goteo y agitador se instilan a 88 partes de glicidol, mezcladas con 0,218 partes de acetato sódico, 130 partes de diceteno, en el curso de 45 minutos y a temperatura de  $70-75^{\circ}$ . Se inicia una reacción exotérmica y, mediante refrigeración con agua helada, se mantiene la temperatura a  $70-76^{\circ}$ . El producto de la reacción, de color oscuro, se purifica por destilación. Después de un escaso preludeo, se obtienen 166 partes de éster glicídilico bruto del ácido aceto-
- 25.



288799 .6

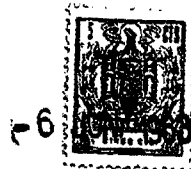
acético de punto de ebullición <sup>0,25</sup> 85-88°, que contiene todavía ácido dehidracético. Para separar este último se deja, reposar el destilado unas 12 horas en el refrigerador y luego se aspira para separar 11 partes de ácido dehidracético segregado. Quedan 153 partes (correspondientes al 81,5% de la teoría con respecto al glicidol) de éster glicídilico de ácido acetoacético (= acetoacetato II) de la fórmula



con un contenido de epóxido de 5,82 equivalentes epoxídicos por kg.

III. Productos de adición de diceteno a éster monoglicídilico de etilenglicol.

a) 62 partes de etilenglicol (1 mol) se disuelven en 62 partes de cloroformo y se calientan a 60°, con agitación. Por un embudo de goteo se instilan en el curso de unos 30 minutos 92.5 partes de epíclorohidrina (1 mol). Al mismo tiempo se añade 1 parte de éterato dietílico de BF<sub>3</sub> (solución al 40% en éster dietílico). La reacción se inicia inmediatamente y es mantenida a la temperatura de 60° por enfriamiento con agua helada. Al cabo de 30 minutos no se percibe ya más epóxido. Se enfría la preparación y por medio de un embudo de goteo se instilan rápidamente 80 partes de una solución de NaOH al 50%. Mediante enfriamiento con hielo se mantiene la temperatura a un máximo de 30°.



288799

- Se diluye la papilla espesa con 62 partes de cloroformo y se la agita durante 30 minutos. Después de separar por succión y de lavar con cloroformo el NaCl precipitado, el filtrado consta de dos capas, la parte acuosa se sacude por 3 veces con 150 partes de cloroformo cada vez, y las soluciones clorofórmicas combinadas se secan sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se filtran. Después de evaporar el disolvente, se seca el residuo hasta constancia de peso. Se obtienen 96 partes (81% de la teoría) de un producto bruto líquido. límpido, con un contenido de epóxido de 7,85 equivalentes epoxídicos por kg (alrededor del 93% de la teoría). El éter monoglicídico puro de etilenglicol destila, en forma de líquido límpido, e incolor, alrededor de  $76-80^\circ / 0,3 \text{ mm}$  de Hg.
- 5.
- 10.
15. b) A una solución de 354 partes (3 moles) del éter monoglicídico de etilenglicol descrito antes en a), en 354 partes de benceno, se añaden 6 partes de acetato sódico y, agitando en atmósfera de nitrógeno, se instilan en el curso de unos 45 minutos 252 partes de dicetano (3 moles)
20. Por refrigeración con agua helada se mantiene la temperatura a un máximo de  $30^\circ$ . Después de 3 horas más de agitación, se filtra, se concentra la solución de color amarillo dorado y se la seca a  $100^\circ / 12 \text{ mm}$  de Hg hasta constancia de peso. Se obtienen 567 partes (94% de la teoría) de una resina de color pardo rojizo, todavía líquida (acetoacetato III), con un contenido de epóxido de 4,8 equivalentes epoxídicos por kg (97% de la teoría). El acetoacetato corresponde a la fórmula
- 25.

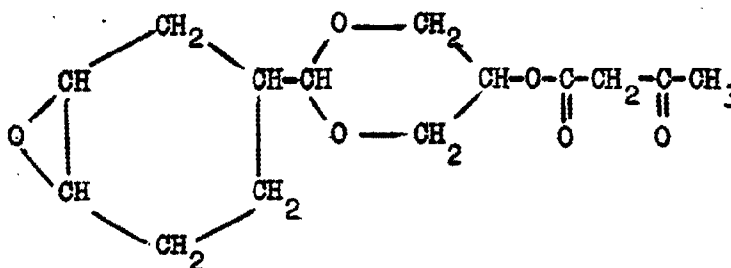




6 J

288799

volátiles. Quedan 565 partes de un líquido anaranjado (= acetoacetato IV a) ), con un contenido de epóxido de 3,24 equivalentes epoxídicos por kg. El acetoacetato corresponde a la fórmula



5. b) 800 partes (4moles) de 3,4-epoxi-hexahidrobencal-glicerina se disuelven en 800 partes de benceno y, después de añadir 10 partes de acetato sódico, se calientan a 40° con agitación. En el curso de una hora se instilan 336 partes de cietano destilado ( 4 moles). Al cabo de unos 5 minutos se inicia una reacción exotérmica, y mediante enfriamiento con agua helada, se mantiene la temperatura a un máximo de 40°. Después de cesar la reacción, se agita todavía durante 3 horas a 40°. Se enfría la solución, se la filtra, se la concentra en el evaporador giratorio y se la seca a 100° /15 mm de Hg hasta constancia de peso.

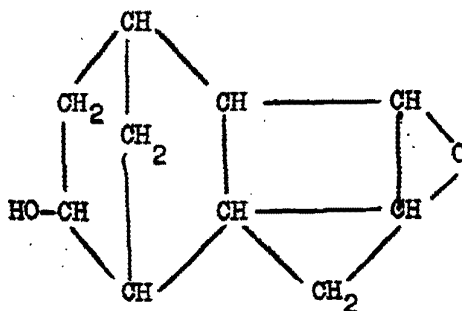
Se obtienen 1092 partes (96,3% de la teoría) de una resina pardo rojiza, viscosa y no destilable (= acetoacetato IV b) ), con un contenido de epóxido de 3,37 equivalentes epoxídicos por kg (95,5% de la teoría).



288799

V. a) - b) Productos de adición de diceteno a 3,4-epoxi-tetra-hidro-diciclopentadienol-8.

5. a) En un matraz provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo de goteo se mezclan 249 partes de 3,4-epoxi-tetrahidro-diciclopentadienol-8 de la fórmula

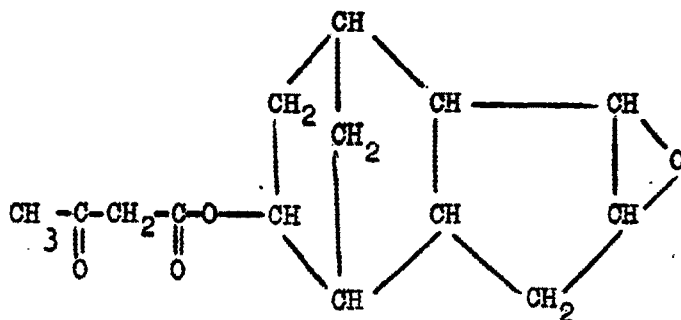


10. y 0,5 partes de trietilamina. A continuación se calienta la mezcla a 60° y luego se añaden en el curso de 2 horas, por medio del embudo de goteo, 129 partes de diceteno. Mediante refrigeración, se mantiene la temperatura entre 60 y 68°. Una vez añadido todo el diceteno, se mantiene esta temperatura durante ½ hora todavía. Luego se separan del producto reaccional, por destilación a 70°/10 mm de Hg los componentes volátiles (1 parte).  
15. Quedan 372 partes de un líquido anaranjado (= acetoacetato V a ), con una viscosidad de 271 centipoises a 25° y un contenido de epóxido de 3,93 equivalentes epoxídicos por kg. Después de varias semanas de reposo, esta substancia se solidifica de modo



288799

cristalino. El acetoacetato puro, recristalizado del alcohol, de la fórmula



funde a 62,8-63°. Contiene 4,02 equivalentes de epóxido por kg (teoría, 4,0).

- 5. b) 332 partes (2 moles) de 3,4-epoxi-tetrahydro-diciclo-pentadienol-8 se disuelven en 560 partes de benceno y, después de añadir 2 partes de acetato sódico, se calientan a 60° con agitación. Se instilan en el curso de una hora 168 partes de diceteno (2 moles) y se produce una reacción exotérmica; por refrigeración suave con agua helada, se mantiene la temperatura a 60°. A continuación se calienta 1 hora todavía a 80°.

Se obtienen 1160 partes de solución bencénica del acetoacetato (= solución acetoacética V b) ).

15. EJEMPLO 1.

1431 partes de solución acetatoacética I a) (correspondiente a 0,9 moles aproximadamente de acetoacetato) se



-6

288799

mezclan a  $50^{\circ}$  con 91,5 partes de  $Mg Cl_2 \cdot 6H_2O$  (0,45 moles) y se mantienen durante media hora en agitación. Se prosigue la agitación durante 5 horas más en vacío de chorro de agua de unos 15 mm de Hg y luego se calienta hasta  $100^{\circ}$  y se agita a esta temperatura durante 8 horas más en vacío de chorro de agua.

5.

Se deja enfriar la resina viscosa obtenida, se la recoge en benceno y se la separa por filtración del cloruro de magnesio que no ha reaccionado. Se concentra el filtrado en el evaporador giratorio y se le exime a  $120^{\circ}/0,2$  mm de Hg de los componentes volátiles. Se obtienen 990 partes de una resina parda y viscosa (quelato metálico I a).

10.

El quelato metálico I a) puede emplearse como sigue para la preparación de probetas:

15.

Se preparan muestras de resina colable por mezcla de anhídrido ftálico con el quelato metálico provisto de grupos epóxidos I a), solo (muestra I) y además mezclas del quelato metálico I a) y una resina epóxida conocida, fluida a la temperatura ambiente, que se ha obtenido por condensación de bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano y epiclorohidrina en presencia de álcali, y que posee un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes epoxídicos por Kg (resina epóxida A), en la proporción ponderal recíproca 1:1 1:2 y 1:5 (muestras 2, 3 y 4), para comparar con la conocida resina epóxida A. Se emplean cada vez 67,5 partes de anhídrido ftálico por cada 100 partes de los componentes endurecibles de la resina (quelato metálico y/o resina epóxida A). Las muestras de resina colable se endurecen uniformemente a  $140^{\circ}$  durante 24 horas. Los tiempos

20.

25.

E. J. J.



288799

de gelificación de las muestras de resina colable, así como la estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens y la resistencia a la flexión por impacto de las probetas endurecidas, pueden verse en la tabla que sigue:

Muestra	Partes de quela metálico I a)	Partes de resina epóxida a.	Tiempo de gelificación a 140, en minutos	Estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN), en OC.	Resistencia a la flexión por impacto, en $\frac{cmkg}{cm^2}$
1	60	-	10	108	9,1
2	30	30	15	116	8,3
3	20	40	20	123	5,65
4	10	50	20	130	6,7
5	-	60	100	120	5,4

5. EJEMPLO 2.

310 partes de solución acetoacética I b) (correspondiente a 0,1 mol aproximadamente de acetoacetato) se mezclan con 10 partes de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.05 moles) y se agitan a 60° durante 18 horas, en vacío de 30 mm de Hg aproximadamente. Después del enfriamiento, se diluye con 250 partes de benceno y se filtra para separar el cloruro de magnesio que no ha reaccionado. Se concentra el filtrado en el evaporador giratorio y se le seca hasta constancia de peso.

10.



288799

Se obtienen 190 partes de una resina rojiza, todavía líquida (quelato metálico I b) ).

52 Si en este ejemplo se emplean 10,7 partes de  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  en lugar de 10 partes de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , se obtienen 216 partes de una resina líquida rojo amarillenta (quelato metálico I b') ).

10. Si en este ejemplo se emplean 3,1 partes de tricloruro de vanadio III en lugar de 10 partes de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , se obtienen 200 partes de una resina fluida de color pardo obscuro (quelato metálico I b'') ).

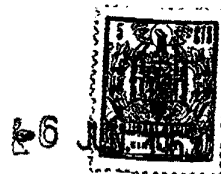
Los quelatos metálicos I b) - b'') dan, en el endurecimiento con anhídrido ftálico, probetas de propiedades semejantes a las del quelato metálico I a) del ejemplo I.

### EJEMPLO 3.

15. 417 partes de solución acetoacetática de I o) (correspondiente a 0,2 moles de acetoacetato) se mezclan con 20,3 partes de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,1 mol) y se agitan durante 4 horas a  $60^\circ$  y luego durante 20 horas a  $80^\circ$ , en vacío de chorro de agua. Después de enfriar y de disolver la mezcla reaccionar en una cantidad en peso 3 veces mayor de benceno, se separa por filtración el cloruro magnésico que no ha reaccionado, se concentra el filtrado y se le seca, se obtienen 282 partes de una resina parda y espesa (quelato metálico I c) ).

25. Si en este ejemplo, se emplean solamente 10,1 partes de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,05 moles) en lugar de 20,3 partes, se obtienen 273 partes de una resina pardorrojiza, espesa (quelato metálico I c') ).

288799



Los quelatos metálicos I o) y o') dan, en el endurecimiento con anhídrido ftálico, probetas de propiedades semejantes a las del quelato metálico I a) del ejemplo 1.

EJEMPLO 4.

5. 216 partes de solución acetoacetática I d) (correspondiente a 0,2 moles de acetoacetato) se combinan con 21 partes de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,1 mol) y se agitan durante 16 horas a  $80^\circ / 16$  mm de Hg. Después de enfriamiento se disuelve la mezcla reaccional en 400 partes de benceno, se separa por filtración el cloruro de magnesio que no ha reaccionado, se concentra y se seca.
- 10.

Se obtienen 191 partes de una resina sólida, de color pardo oscuro (quelato metálico I d) ).

15. Si en este ejemplo se emplean 21,4 partes de  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (0,1 mol) en lugar de 21 partes de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , se obtienen 209 partes de una resina pardorrojiza y viscosa (quelato metálico I d') ).

20. Los quelatos metálicos I d) y d') dan, en el endurecimiento con anhídrido ftálico, probetas de propiedades semejantes a las del quelato metálico I a) del ejemplo 1.

EJEMPLO 5.

25. En un matraz provisto de embudo de goteo se disuelven 50 partes de acetoacetato I e) y 10,2 partes de hexahidrato de cloruro magnésico en 200 partes de metanol. Luego se añaden en 20 minutos, por el embudo de goteo, 13,3 partes de solución acuosa al 30% de hidróxido sódico, que está diluida con 10 partes de metanol, La temperatura se mantiene a  $25^\circ$  por refrigeración. El quelato bruto formado se presen-



288799

ta entonces en forma de una melaza muy viscosa. Este producto de reacción se lava varias veces con agua, decantando cada vez las lavazas, y el residuo lavado se seca en vacío a 75°. Se obtienen 52 partes de un quelato que contiene 2,45% (teoría, 2,4%) del magnesio y sólo vestigios de cloro.

5.

EJEMPLO 6.

En un matraz con agitador se mezclan 68,5 partes de acetoacetato II (éster glicidílico del ácido acetoacético) con 73,5 partes de titanato de tetrabutilo. Se produce una reacción exotérmica y el sistema, constituido al principio por dos fases, se calienta en el curso de 10 minutos hasta 40° y se vuelve homogénea. Se prosigue la agitación durante 15 minutos todavía, se destila primeramente a unos 100° de temperatura externa, en vacío de chorro de agua, el butanol liberado, y por último se eliminan en alto vacío, hasta una temperatura del depósito de 100°, los últimos restos de butanol. Quedan 109 partes de quelato (quelatos metálico II) en forma de un líquido oleoso, amarillo y con un contenido de epóxido de 3,88 equivalentes epoxídicos por kg.

10.

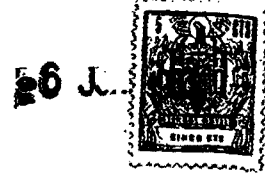
15.

20.

EJEMPLO 7.

Se calienta a 100°, agitando, la mezcla de 121 partes (0,06 moles) de acetoacetato del éster monoglicidílico de etilenglicol (acetoacetato III) y 32,5 partes (0,2 moles) de etilato de aluminio. Se destila en vacío el alcohol etílico desprendido durante la reacción y se le recoge en un colector de refrigeración. Al cabo de 6 horas se han destilado unas 19 partes de etanol. Entonces se enfría el residuo, se le

25.



288799

disuelve en 3000 partes de cloroformo, se le filtra y se le concentra.

5. Se obtienen 120 partes de una resina parda, casi sólida (quelato metálico III), con un contenido de epóxido de 4,28 equivalentes epoxídicos por kg.

El quelato metálico III puede emplearse como acelerador del endurecimiento de la manera que sigue:

10. En una primera muestra de resina colable (muestra 1) se mezclan 100 partes de una resina epóxida líquida a la temperatura ambiente, preparada en manera conocida por condensación de apiclorohidrina con bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmétanol en presencia de álcali y que tiene un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes epoxídicos por kg (= resina epóxida A), con 65,5 partes de anhídrido ftálico y 2 partes

15. de quelato metálico III. En una segunda muestra de resina colable (muestra 2) se mezclan para comparación 100 partes de resina epóxida A y 65,5 partes de anhídrido ftálico solo. Ambas muestras se endurecen uniformemente a 140° durante 24 horas. Los tiempos de gelificación de las mezclas,

20. así como la estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens y la resistencia a la flexión por impacto de las probetas, figuran en la tabla que sigue:



288799

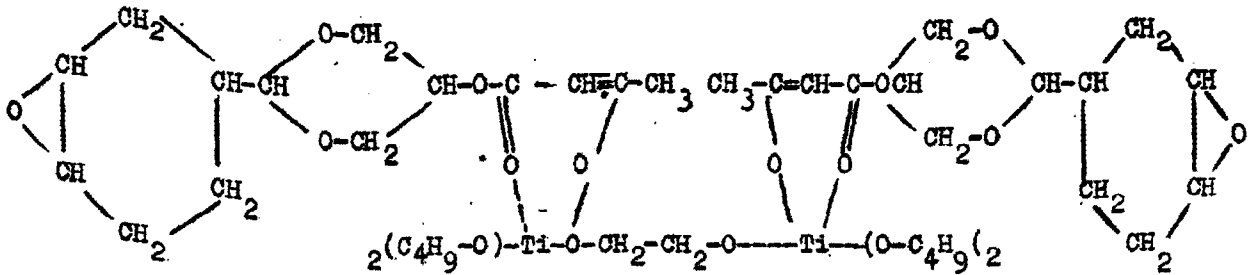
Muestra	Partes de resina epóxida A	Partes de anhídrido ftálico	Partes de quelato metálico III	Tiempo de gelificación a 140° en minutos	Estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens (DIN), en °C	Resistencia a la flexión por impacto, en cmkg/cm <sup>2</sup>
1	100	65,5	-	73	90	5,8
2	100	65,5	2	22	107	7,9

EJEMPLO 8.

- En un matraz de destilación se mezclan 240 partes de acetoacetato de 3,4-epoxi-hexahidrobencal-(3,4-epoxi-ciclohexan-1,1-dimetanol) (acetoacetato IV a) ), y 247 partes del éster de ácido titánico obtenido por transesterificación de titanato de tetrabutilo con etilenglicol, cuya preparación se describe más adelante. Se produce una reacción exotérmica y la temperatura sube en el curso de 3 minutos de 23° a 35°. A continuación se destila el butanol originado, primeramente en vacío de 10 mm de Hg y por último en alto vacío a 70°. Quedan como residuo 418 partes del quelato (quelato metálico IV a) ), en forma de un líquido viscoso con un contenido de epóxido de 1,82 equivalentes epoxídicos por Kg.
15. El quelato metálico IV a) posee la fórmula estructural presunta:

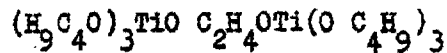
288799

6 JUN 1953



El éster de ácido titánico empleando antes se prepara como sigue:

En un matraz de destilación provisto de termómetro se mezclan 510 partes de titanato de tetrabutilo con 49 partes de etilenglicol. En 3 minutos la temperatura sube de 20° a 29°. A continuación se destila en vacío de 10 mm de Hg un total de 123 partes del butanol originado en la reacción. Quedan como residuo 429 partes de un líquido amarillo claro, constituido por el éster de ácido titánico de la fórmula:



E J E M P L O 9.

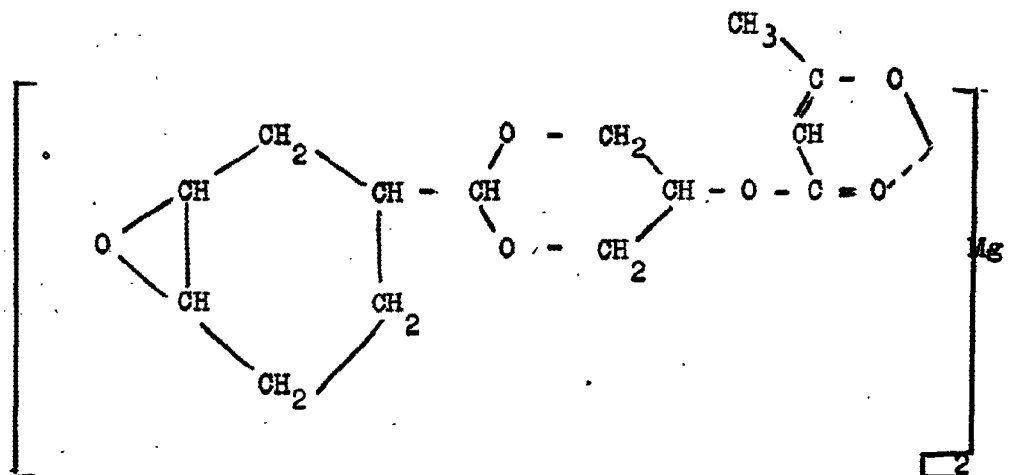
En un matraz con embudo de goteo, se disuelven 43,5 partes de acetoacetato IV a) y 15,3 partes de hexahidrato de cloruro magnésico en una mezcla de 70 partes de metanol y 50 partes de agua. A continuación se añaden por medio del embudo de goteo, en 20 minutos, 20 partes de solución acuosa



288799

-6-

al 30% de hidróxido sódico, que se ha diluido con 10 partes de metanol. El quelato bruto formado se segrega al principio en forma pastosa. Por lavado repetido con agua. el producto se vuelve sólido y se resquebraja. Después de filtrar, lavar con agua y secar. se obtienen por último 39 partes de un polvo blanco (rendimiento : 88% de la teoría). El quelato (quelato metálico IV a' ), contiene 4,1% de magnesio (Teoría: 4,1% de Mg); pero ya no contiene cloro. El quelato metálico IV a') posee la fórmula estructural presunta:



10. E J E M P L O 10.

En un matraz de destilación se mezclan 200 partes de acetoacetato de 3,4-epoxi-tetrahidro-diciclopentadienol-8 (acetoacetato V a) ), y 356 partes del éster, de ácido titánico descrito en el ejemplo 8 y que se obtiene por transesterificación de titanato de tetrabutilo con etilenglicol. Se produce una reacción exotérmica y la temperatura sube

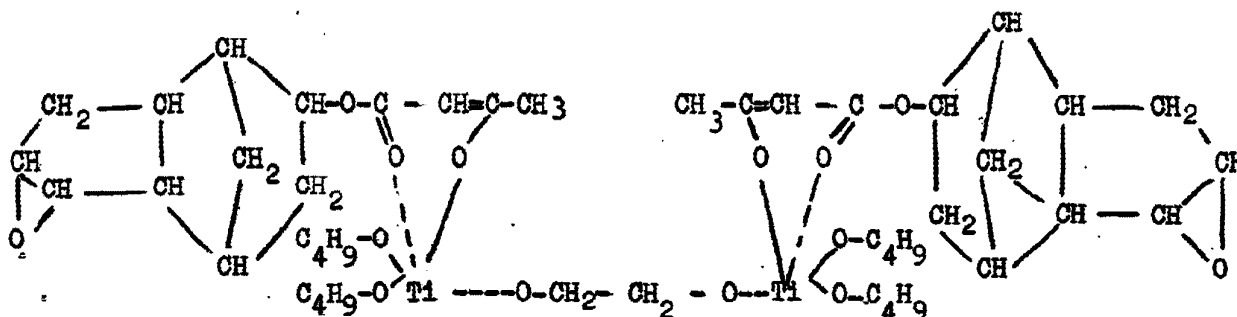
15.



288799

- en 3 minutos de 24° a 37°. A continuación se destilan, primeramente en vacío de 10 mm de Hg y por último en alto vacío a temperatura interna de 70°, 88 partes de total del butanol originado. Quedan como residuo 566 partes del quelato
5. (quelato metálico V a), en forma de una melaza rojo oscura, viscosa y con un contenido de epóxido de 2,08 equivalentes epoxidicos por kg.

El quelato metálico V a) posee la fórmula estructural presunta:



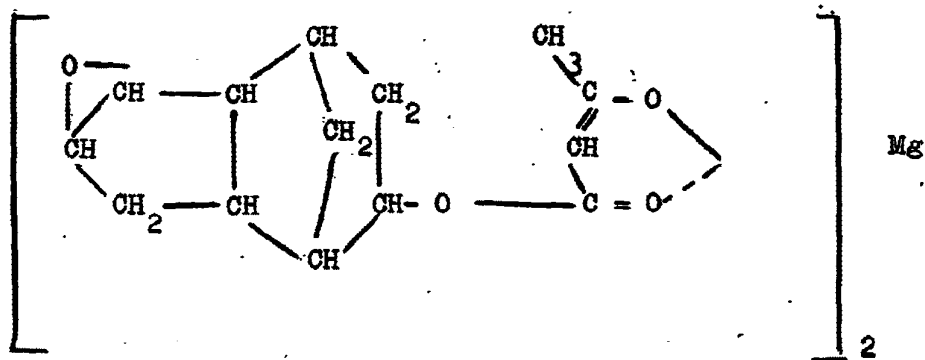
10. EJEMPLO 11.

- En un matraz con embudo de goteo se disuelven 38,5 partes del acetoacetato V a) y 15,3 partes de hexahidrato de cloruro magnésico en 90 partes de metanol. A continuación se añaden en 20 minutos, por el embudo de goteo, 205 partes de solución acuosa al 30% de hidróxido sódico. La temperatura se mantiene por refrigeración a 25°. El quelato burto formado aparece entonces en forma de una papilla espesa. Después de añadir 100 partes de agua. se filtra el producto de la reacción y se le lava varias veces con un poco de agua. Luego se seca en vacío a 75°. Se obtienen 36 partes de un polvo
- 15.
- 20.



blanco (rendimiento: 91% de la teoría). Este producto contiene 4,7% de magnesio (teoría: 4,64% de Mg), pero no contiene ya cloro. Este quelato (quelato metálico V a') puede re-cristalizarse de una mezcla de agua y metanol; posee la fórmula estructural presunta:

5.



EJEMPLO 12.

2320 partes de solución acetoacetática V b) (solución bencénica del acetoacetato de 3,4-epoxi-tetrahydro-diclopentadienol-8) se tratan con 404 partes de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (2 moles). Se calienta la mezcla hasta temperatura de ebullición, y a unos  $110^\circ$  de temperatura externa, se destila azeotrópicamente el agua de cristalización en un aparato destilador de circulación tal como el que se describe en el artículo de N. Batzar y colaboradores en "Makromolekulase Chemie", 7 (1951), páginas 84-85. Al cabo de 48 horas se han separado unos 183 volúmenes de  $H_2O$ . Se destila entonces la mayor parte del benceno y el residuo, parcialmente sólido, se disuelve en 3000 partes de metanol, se filtra y se concen-

10.

15.



288799

tra. El residuo sólido se muele y se seca en el secador de vacío hasta constancia de peso. Se obtienen 1490 partes de una resina pulverulenta y amarilla (quelato metálico V b) ), que posee un contenido de cloro del 11%.

5. El quelato metálico V b) puede emplearse como acelerador del endurecimiento de la manera que sigue:

Se preparan muestras de resina colable por mezcla de 100 partes cada vez de la resina epóxida A empleada en el ejemplo 7 de un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes epídicos por Kg, con 67,5 partes cada vez de anhídrido ftálico y 1, 2, 3, 5 o respectivamente 10 partes de quelato metálico V b) (muestras 2 a 6). Para comparación se mezclan en otra muestra de resina colable (muestra 1) 100 partes de resina epóxida A y 67, 5 partes de anhídrido ftálico solo.

15. Las muestras se endurecen uniformemente a 140° durante 24 horas. Los tiempos de gelificación de las mezclas, así como la estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens y la resistencia de las probetas a la flexión por impacto. figuran en la table que sigue:

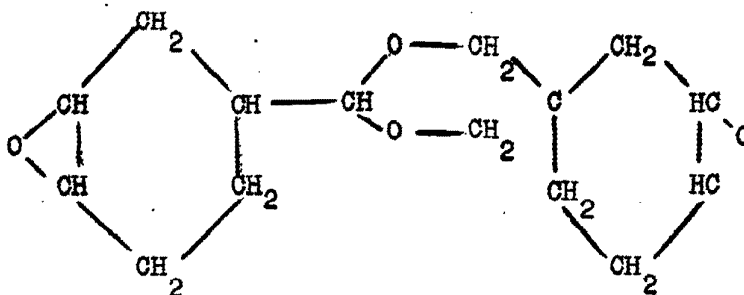
Muestra	Partes de resina epóxida A	Partes de anhídrido ftálico	Partes de quelato metálico V b)	Tiempo de gelificación a 140°, en minutos	Estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens (DIN), en °C.	Resistencia a la flexión por impacto, en cmkg/cm <sup>2</sup>
1	100	67,5	-	87	125	8,3
2	100	67,5	1	53	116	7,4
3	100	67,5	2	28	141	7,6
3	100	67,5	3	19	141	9,1
5	100	67,5	5	12	136	5,9
6	100	67,5	10	7	144	6,7



EJEMPLO 13.

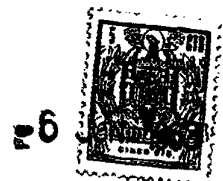
288799

En 100 partes del diepóxido de la fórmula



5. obtenido por epoxidación de delta<sup>3</sup>-tetrahydrobenzal-(ciclohex-3-en-1,1-dimetanol) y que tiene un contenido de epóxido de 6,30 equivalentes, epoxídicos por Kg (resina epóxida B) se mezclan a 125<sup>o</sup>, como endurecedor: en la muestra 1,42 partes de anhídrido ftálico 0,45 moles de anhídrido por 1 equivalente de epóxido); en la muestra 2,42 partes de anhídrido ftálico y 1 parte de titanato de tetrabutilo (0,14% de titanio en 100 partes de resina colable): en la muestra 3,42 partes de anhídrido ftálico y 2 partes de titanato de tetrabutilo (0,28% de titanio en 100 partes de resina colable): y en la muestra 4,33 partes de anhídrido ftálico (0,35 moles de anhídrido por 1 equivalente de epóxido) y 2 partes del quelato metálico IV a) descrito en el ejemplo 8 (0,10% de titanio en 100 partes de resina colable).
- 10.
- 15.

Las cuatro mezclas de resina colable se cuelean uniformemente a unos 120<sup>o</sup> en tubos de aluminio (de 40 x 40 x 140 mm) y se endurecen, en una primera serie de ensayos, du-



288799

rante 12 horas a 120°. En una segunda serie de ensayos, se procede de manera análoga pero endureciendo durante 24 horas a 140°.

5. Las propiedades de las probetas endurecidas aparecen en la table que sigue:

Muestra	Condiciones de endurecimiento	Resistencia a la flexión por impacto en cmkg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión en kg/mm <sup>2</sup>	Estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens DIN °C.
1	12 <sup>h</sup> 120°	3,2	5,3	113
2	"	4,2	6,9	150
3	"	5,4	6,1	163
4	"	3,9	6,7	183
1	24 <sup>h</sup> 140°	3,1	6,1	168
2	"	3,4	7,1	183
3	"	4,4	6,6	180
4	"	4,2	6,7	212

EJEMPLO 14.

5. Se comparan los tres productos de resina con grupos epóxidos A, B y C que sigue. El producto de resina A constituye una resina epóxida conocida, fluida a la temperatura ambiente y con un contenido de epóxido de 5,3 equivalentes epo-



JUN 1963

288799

xídicos por Kg, que se prepara por reacción de epíclorohidri-  
na con bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano en presencia de  
álcali.

5. Para preparar el producto de resina B, también conocido, se combinan 100 partes del producto de resina A, a 80°, con 3,3 partes de titanato de tetrabutilo, y 3,3 partes de tolueno. Se calienta a 100° en vacío de 5 mm de Hg y se mantiene dicha temperatura hasta que ya no se destila más tolueno con butanol (alrededor de 3 horas). El producto
10. de resina B obtenido tiene una viscosidad de 34,000 centipoises a 25°, un contenido de epóxido de 4,91 equivalentes epóxídicos por kg y un contenido de titanio del 0,455%.

- De manera análoga se prepara el producto de resina C, pero añadiendo a las 100 partes del producto de resina A, en lugar de 3,3 partes de titanato de tetrabutilo y 3,3 partes de tolueno, 5 partes del quelato metálico IV a) descrito en el ejemplo 8 y 5 partes de tolueno. El producto
15. de resina C obtenido presenta una viscosidad de 31.000 centipoises a 25°, un contenido de epóxido de 4,99 equivalentes epóxídicos por kg y un contenido de titanio del 0,45%.
- 20.

- En una serie de ensayos, se investigaron la estabilidad durante el almacenamiento y respectivamente las características de viscosidad de los productos de resina B y C a 40 y 80° (el producto de resina A se mantiene prácticamente inalterado a estas temperaturas.)
- 25.



Producto de resina	B		C	
Temperatura	40°	80°		
Viscosidad inicial	3200 cP	115 cP	3100 cP	100 cP
Viscosidad al cabo de				
1 día	4300 cP	720 cP	3100 cP	120 cP
2 días	5100 cP	2300 cP	3200 cP	160 cP
3 días	6300 cP	gelifica	3300 cP	180 cP
9 días	30000 cP		4400 cP	730 cP
14 días	63000 cP		5300 cP	1900 cP
20 días	gelifica		6500 cP	16000 cP
30 días			12000 cP	gelifica

En otra serie de ensayos de investigaron las propiedades de mezclas de resina colable que se obtienen por mxturación de los productos de resina, A, B y C con el endurecedor líquido anhídrido de ácido metil-endometilen-tetrahidroftálico.

5.

Las muestras 1, 2 y 3 se obtienen combinando 100 partes respectivamente de los productos de resina A, B y C, a temperatura ambiente, con 81 partes (0,85 moles de anhídrido por equivalente de epóxido) o respectivamente 61 partes



1963

288799

(0,7 moles) o respectivamente 63 partes (0,7 moles) de anhídrido del ácido metil-endometilen-tetrahidroftálico. Las mezclas de resina colable así obtenidas se cuelean en tubos de aluminio (de 40 x 40 x 140 mm) y moldes de aluminio ( de 130 x 130 x 3 mm) y se endurecen durante 16 horas a 80° y a continuación durante 4 horas a 180°. Las propiedades de las muestras endurecidas figuran en la tabla que sigue:

Muestra	Estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens, DIN °C.	Temperatura a la cual el factor de pérdida eléctrica $\tau_g$ sobrepasa el valor $1.10^{-2}$
1	80	90°
2	127	125°
3	127	130°

En cada una de otras muestras de resina colable se siguieron las características de la viscosidad a 80° durante algunas horas:

Muestra	1	2	3
Viscosidad al cabo de 0 horas	55 cP	75 cP	65 cP
3 "	60	145	100
6 "	70	300	155



288799

EJEMPLO 15.

5. En 100 partes en peso de la resina epóxida B empleada en el ejemplo 13, con un contenido de 6,3 equivalentes epoxídicos por kg, se disuelven a 80° C aproximadamente, para la muestra 1, 82,3 partes en peso de anhídrido del ácido hexahidroftálico.

10. Para la muestra 2 se disuelven en 100 partes en peso del compuesto epóxido mencionado 63,6 partes en peso de anhídrido del ácido hexahidroftálico y 1,5 partes en peso de quelato de titanio con grupos epóxido V a), sintetizado según el ejemplo 10. (Se emplea en cada caso la cantidad de endurecedor que en las condiciones de endurecimiento elegidas proporciona los valores óptimos de solidez).

15. Las mezclas de resina colable se cuelean en moldes de aluminio del tamaño 12 x 40 x 140 mm y se endurecen en las condiciones de endurecimiento expuestas en la tabla que sigue. De las probetas endurecidas se obtienen cuerpos de muestra; la resistencia mecánica y la estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens (DIN) de las probetas figuran en la tabla que sigue:

20.

288799



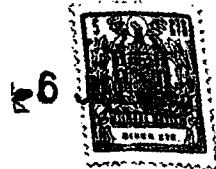
Endurecimiento

7<sup>h</sup> 120°14<sup>h</sup> 120°24<sup>h</sup> 120°

Muestra 1	Resistencia a la flexión (ck/mm <sup>2</sup> )	1,3	3,2	2,7
	Resistencia a la flexión p por impacto (cmkg/cm <sup>2</sup> )	0,8	1,5	1,4
	Estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens (DIN)	49° C	101° C	130° C
Muestra 2	Resistencia a la flexión CG (MM <sup>2</sup> )	4,1	3,3	4,0
	Resistencia a la flexión por impacto (cmkg/cm <sup>2</sup> )	2,1	1,75	3,3
	Estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens (DIN)	108° C	128° C	155° C

EJEMPLO 16.

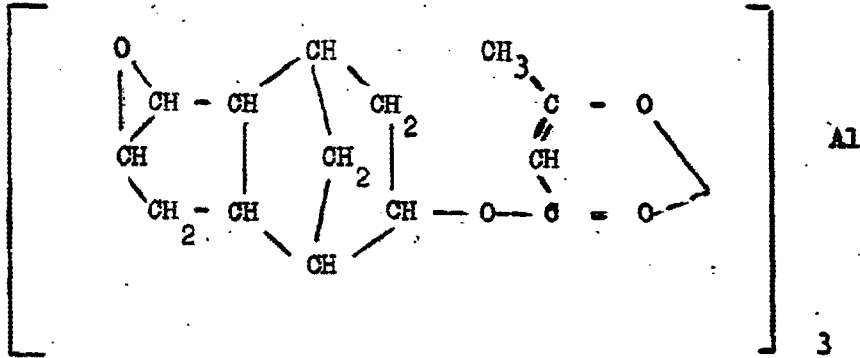
- En un matraz de reacción provisto de agitador de calientan a 60-70° C, durante 1½ horas, 150 partes de acetato V a) con 41 partes de isopropilato de aluminio y 50 partes de xileno, al mismo tiempo que se destila continuamente en vacío de unos 100 mm de Hg el isopropanol formado durante la reacción. Al final se elimina en vacío de 20 a 30 mm de Hg el xileno agregado y se seca en vacío el residuo sólido. Se obtienen 152 partes de un producto ligeramente teñido de amarillo, con un punto de fusión de 107° C y un
- 5.
- 10.



288799

contenido de epóxido de 3,78 equivalentes por Kg.

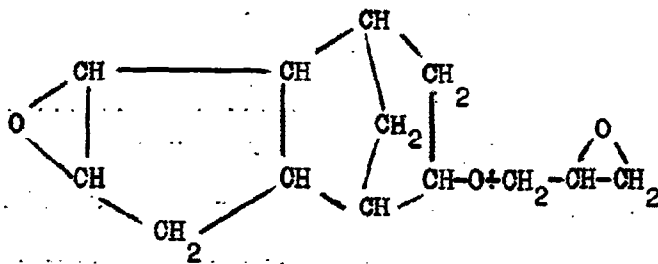
El quelato formado (quelato metálico V a") posee la fórmula estructural presunta



El quelato metálico V a") puede emplearse como acelerador del endurecimiento de la manera siguiente:

5.

En 100 partes en peso de un compuesto diepóxido de la fórmula



preparado según el ejemplo 2 de la patente francesa 1.261.102 y que tiene un contenido de epóxido de 7,32 equivalentes por Kg, disuelven, para la muestra 1, 87,8 partes en peso de anhídrido del ácido hexahidroftálico y 4,0 partes en peso de acetoacetato de aluminio, conocido como acelerador del endurecimiento.

10.



288799

- Para la muestra 2 se disuelven en 100 partes de peso del compuesto epóxido mencionado 87,7 partes en peso del anhídrido del ácido hexahidroftálico y 7,5 partes en peso del quelato de aluminio, con grupos epóxidos V a"), descrito antes, la muestra 1 y la 2 contienen entonces paralelamente 0,26% de aluminio, con relación a la resina. En una parte de la mezcla de resina colable se determina en cada caso, con el viscosímetro Hoesppler de caída de bola, la duración de uso a 120° C (hasta 1,500 centipoises) y el resto se cuele en respectivos moldes de aluminio del tamaño 12 x 40 x 140 mm y se endurecen 24 horas a 120° C.

En las probetas endurecidas se midió la estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens:

	Duración de uso hasta 1500 cP a 120° C	Estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens (DIN)
Muestra 1	2 horas 18 minutos	81° C
Muestra 2	2 horas 22 minutos	102° C

EJEMPLO 17.

15. En 110 partes en peso de la resina epóxida A empleada también en el ejemplo 1, de un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes por Kg. se disuelven, para la muestra 1, 81 partes en peso de anhídrido del ácido metil-endometilen-tetrahidroftálico y 6,9 partes en peso de acetoacetato de a-

288799

16 JUN 1958



luminio, conocido como acelerador del endurecimiento. Par la muestra 2 se disuelven en 100 partes en peso de la resina epóxido mencionada 81 partes en peso de anhídrido del ácido metil-endometilen-tetrahidroftálico y 12,85 partes en peso

5. del quelato de aluminio con grupos epóxidos V a") preparado según el ejemplo 16.

Las muestras 1 y 2 contienen paralelamente 0,45% de aluminio, en relación a la resina.

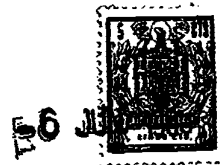
10. En una parte de las mezclas de resina colable se miden el período de tiempo, decisivo para muchas impregnaciones, hasta llegar a la viscosidad de 100 cP a 80° C y la duración de uso hasta 1500 cP a 120° C (en cada caso, con medición isotérmica en el viscosímetro Hoesppler de caída de bola).

15. El resto de las mezclas de resina colable se cuela en moldes de aluminio del tamaño 12 x 40 x 140 mm, se endurece durante 16 horas a 80° C y se caba de endurecer durante 4 horas a 180° C. En estas probetas se midieron los valores de resistencia indicados en la tabla que sigue.



288799

	Duración de uso hasta 100 cP a 80°	Duración de uso hasta 1500 cP a 120°	Resistencia a la flexión, en Kg/mm <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión por impacto, en cmkg/cm <sup>2</sup>	Estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens (DIN) en 2C
Muestra 1	4 <sup>h</sup> 40'	2 <sup>h</sup> 40'	5,4	2,6	116
Muestra 2	6 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup> 40'	5,4	6,1	121



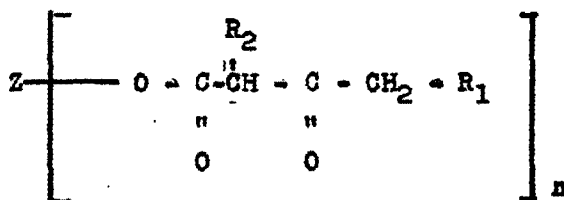
288799

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 6889/62 del 7 de Junio de 1962 y Nº del 13 de mayo de 1963, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para preparar nuevos quelatos metálicos con grupos epóxidos, caracterizado por el hecho de que se han reaccionar derivados de éster acetoacético de la fórmula

5.



10.

donde

15.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan átomos de hidrógeno o radicales alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono;

Z significa un radical alifático, cicloalifático o aralifático que contiene un grupo 1,2-epóxido por lo menos y

n representa un número entero por valor de 1 por lo menos y de preferencia de 1 a 4.



288799

26



o aralifático que contiene un grupo 1,2-epóxido por lo menos,

X significa un átomo de metal o un complejo metalífero que puede formar con los compuestos de beta-dicarbonilo un enlace quelático estable y p es un número entero por valor de 1 a 4.

5.

5. Procedimiento según se define en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que en la fórmula el símbolo X significa un átomo de aluminio o de titanio o un complejo aluminífero o titanífero.

10.

6. Procedimiento para preparar nuevos quelatos metálicos con grupos epóxidos:

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 50 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15.

Madrid, a 6 de Junio de 1963.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JANNE ISEPN MIRALLES

P.P.