



**305033**

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

por "PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER COMPUESTOS POLIEPOXIDOS  
CICLOALIFATICOS", a favor de la firma suiza GIBA SOCIETE  
ANONYME, residente en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido, el que se pueda conseguir el endurecimiento de productos insolubles e infusibles mediante endurecimiento por calor de poliepóxidos cicloalifáticos, que contienen un grupo epóxido en un anillo pentagonal  
5. o hexagonal, con ayuda de ácidos policarboxílicos o de sus anhídridos, en comparación con los productos análogos, que se obtienen mediante endurecimiento de resinas epoxi convencionales, como en especial los éteres poliglicidílicos de polifenoles, que muestran en calien-  
10. te estabilidad mecánica de forma mejorada. La reacción



3033

- de endurecimiento ocupa sin embargo periodos de tiempo que no resultan prácticos. Hasta ahora ya se ha propuesto en la patente francesa nº 1.282.227 acelerar el endurecimiento de poliepóxidos cicloalifáticos deseados, como por ejemplo el
5. (6-metil-3,4-epoxi-ciclohexil)-metiléster del ácido 6-metil-3,4-epoxi-ciclohexilcarboxílico con endurecedores, como anhídridos de ácido policarboxílico, mediante una adición de sales de cinc<sup>II</sup> de ácidos carboxílicos o alcoholatos de cinc<sup>II</sup>.
10. Además se han propuesto de la patente francesa 1.270.902, aminas terciarias o alcoholatos alcalino-metálicos como acelerantes para el endurecimiento de acetales poliepoxi cicloalifáticos determinados, como por ejemplo 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-9,10-epoxi-2,4-dioxaspiro (5.5) undecano,
15. con anhídridos de ácido policarboxílico.
- Por consiguiente estos acelerantes conocidos dan buenos resultados solamente para el endurecimiento de poliepóxidos cicloalifáticos, cuyo grupo epoxi cicloalifático se halla en un anillo hexagonal. Si se intenta endurecer por el
20. contrario, el endurecimiento en caliente de poliepóxidos cicloalifáticos, que contienen un grupo epóxido cicloalifático en un anillo pentagonal, como por ejemplo el éter (4-oxatetraciclo (6.2.1.0.<sup>2,7</sup>0<sup>3,5</sup>)-hendec-9-il)glicidílico con anhídridos de ácidos policarboxílicos mediante adición de por
25. ejemplo carboxilatos de cinc<sup>II</sup> o alcoholatos de sodio, se obtiene productos con tales propiedades mecánicas malas, que no son adecuados en la técnica para el moldeo.

Ahora se ha hallado sorprendentemente, que el

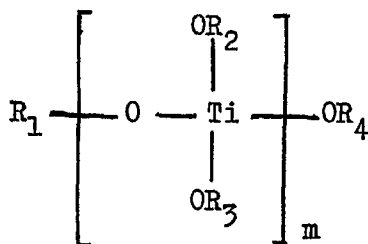
30 5 0 0



5. endurecimiento de poliepóxidos cicloalifáticos, en los que se encuentra por lo menos un grupo epóxido en un anillo pentagonal, con ayuda de anhídridos de ácido policarboxílico mediante adición de ésteres de ácido titánico puede activar el endurecimiento y con ello alcanzar el endurecimiento de productos con propiedades mecánicas características.

10. El objeto de la presente invención son por lo tanto mezclas endurecibles que son adecuadas para la preparación de recubrimientos, cuerpos de fundición, piezas moldeadas, adhesivos, y como material intermedio de capa, y se caracterizan porque contienen (a) un compuesto poliepóxido cicloalifático, que muestra por lo menos un grupo 1,2-epóxido situado en un anillo pentagonal, (b) un endurecedor para la resina epoxi, como en especial un anhídrido de ácido policarboxílico y (c) como acelerante un éster de ácido titánico o éster de ácido titánico polimero de la fórmula

20.



25.

en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan radicales orgánicos



30 5233

iguales o diferentes, como por ejemplo radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y

5. m se halla para un número entero.

Además uno o varios de los radicales  $R_1$  a  $R_4$  pueden ser radicales orgánicos metaloorgánicos o bien conteniendo metal titanio.

10. Como compuestos poliepóxidos cicloalifáticos con por lo menos un anillo pentagonal, en el que está ligado un grupo 1,2-epóxido, son de citar:

el diciticlopentadiendiepóxido,

15. el éter glicidil-2,3-epoxi-ciclopentílico,

el diepóxido del bis(ciclopentil)éter,

el éter 2,3-epoxibutil-2,3-epoxiciclopentílico,

el éter epoxipentil-2,3-epoxiciclopentílico,

20. el éter 9,10-epoxiestearil-2,3-ciclopentílico,

el éter 3,4-epoxiciclohexilmetil-2,3-ciclopentílico,

el éter 2,2,5,5-tetrametil-3,4-epoxiciclohexilmetil-2,3-ciclopentílico,

25. el éter 2,2,5,5,6-pentametil-3,4-epoxiciclohexilmetil-2,3-epoxiciclopentílico,

el 2,3-epoxiciclopentil-9,10-epoxiestearato,

el 2,3-epoxiciclopentil-3,4-epoxiciclohexilcarboxilato,



30 5033

- el 2,3-epoxiciclopentil-2,2,5,5-tetrametil-3,4-epoxiciclohexilcarboxilato,
- el (3,4-epoxi-2,5-endometilen-ciclohexilmetil)-3,4-epoxi-2,5-endometilen-ciclohexancarboxilato,
5. el bis(3,4-epoxi-2,5-endometilen-ciclohexilmetil)succinato,
- el bis(3,4-epoxi-2,5-endometilen-ciclohexilmetil)formal,
- el bis(3,4-epoxi-2,5-endometilen-hexahidrobenzan)-pentaeritrito,
10. el 3-(3',4'-epoxi-2',5'-endometilenciclohexilmetil)-9,10-epoxi-2,4-dioxaspiro (5.5) undecano,
- el bis (3-oxatriciclo(3.2.1.0<sup>2,4</sup>)oct-6-il) carbonato,
15. el bis (3-oxatriciclo(3.2.1.0<sup>2,4</sup>)oct-6-il) succinato,
- el (3-oxatriciclo(3.2.1.0<sup>2,4</sup>)oct-6-il)-3,4-epoxi-ciclohexilcarboxilato,
- el (3-oxatriciclo(3.2.1.0<sup>2,4</sup>)oct-6-il)-9,10-epoxi-octadecaonato,
20. además en especial éteres y ésteres epoxidados de dihidrodiciclopentadien-8-ol, como
- el éter (4-oxatetraciclo (6.2.1.0<sup>2,7</sup>0<sup>3,5</sup>) hendec-9-il)-glicidílico,
25. el éter (4-oxatetraciclo (6.2.1.0<sup>2,7</sup>0<sup>3,5</sup>)hendec-9-il)-2,3-epoxibutílico,
- el éter (4-oxatetraciclo (6.2.1.0<sup>2,7</sup>0<sup>3,5</sup>)hendec-9-il)-6-metil-3,4-epoxi-ciclohexilmetílico,



- 333
- el éter (4-oxatetraciclo (6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendec-9-il)-  
3,4-epoxiciclohexílico,
- el éter (4-oxatetraciclo (6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendec-9-il)-  
3-oxatriciclo (3.2.1.0<sup>2,4</sup>)-oct-6-ílico,
5. el éter (4-oxatetraciclo (6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendec-o-il)-  
3,4-epoxi-2,5-endometilen-ciclohexilmetílico),
- el éter bis (4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendec-9-  
-ílico de etilenglicol,
10. el éter bis(4-oxatetraciclo-(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendec-9-  
ílico) de dietilenglicol,
- el éter bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendec-9-  
ílico) de 1,3-propilenglicol,
15. el éter bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendec-9-  
ílico) de glicerina,
- el éter bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendec-9-  
ílico),
- el bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendec-9-il)-  
formal,
20. el bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendec-9-il)-suc-  
cinato
- el bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>)-hendec-9-il)-  
maleinato,
25. el bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>)-hendec-9-il)-fta-  
lato,
- el bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>)-hendec-9-il)-adi-  
pato,



- el bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>)-hendec-9-il)-sebazato,
- el tris(4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>)-hendec-9-il)-trimetilato,
5. el [4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>)-hendec-9-il]éster del ácido 9,10-epoxi-octadecánico, y
- el (4-oxatetraciclo [6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>]-hendec-9-il)éster del ácido 9,10,12,13-diepoxi-octadecánico.
10. Como endurecedores para los compuestos epóxidos cicloalifáticos son de citar, por ejemplo:
- Aminas polifuncionales, es decir aminas con por lo menos 2 átomos de hidrógeno activos, polialcoholes, polifenoles, politióles, poliisocianatos, poliisotiocianatos, ácidos policarboxílicos y en especial anhídridos de ácidos policarboxílicos.
15. Como aminas polifuncionales son de citar:
- metilamina,
20. propilamina,
- butilamina,
- isobutilamina,
- 2-etilhexilamina,
25. anilina,
- o-hidroxianilina,
- m-toluidina,
- 2,3-xilidina,



3 5 33

- bencilamina,
- l-naftilamina,
- o-, m- y p-fenilendiamina,
- 5. p,p'-metilen-dianilina,
- ciclohexilamina,
- ciclopentilamina,
- p-metan-1,8-diamina;
- 10. poliamidas preparadas de peso molecular medio de 300 a aproximadamente 10'000, mediante condensación de diaminas, como
  - etilendiamina,
  - dietilentriamina, trietilentetramina,
  - 15. propilendiamina,
  - con ácidos policarboxílicos, como
    - ácido malónico,
    - ácido succínico,
    - 20. ácido glutárico,
    - ácido adipínico,
    - ácidos grasos insaturados dimerizados, como
      - ácido di-linoleico;
      - 25. poliaminas alifáticas, como
        - etilendiamina,
        - propilendiamina,
        - butilendiamina,



30 5033

- hexilendiamina,
- octilendiamina,
- nonilendiamina,
- 5. decilendiamina,
- dietilentriamina,
- trietilentetramina,
- tetraetilenpentamina,
- 10. dipropilentriamina;
- productos de adición de 1,2-epóxidos, como
- bióxido de butadieno,
- éter diglicidílico y en especial
- 15. óxido de etileno u óxido de propileno en polialquilenpo-
- liaminas o arilenpoliaminas, como etilendiamina, dietilen-
- triamina, trietilentetramina, fenilendiamina o metilen-dia-
- nilina.
- Aminoalcoholes como
- 20. el 2-aminoetanol,
- el 2-aminopropanol,
- el 1,3-diamino-2-propanol;
- poliaminas heterocíclicas, como
- 25. la piperacina,
- la 2,5-dimetilpiperacina,
- la N-(aminoetil)-morfolina,
- la N-(aminopropil)morfolina,



- la melamina,
- la 2,4-diamino-6-(aminoetil)pirimidina,
- la dimetilurea,
5. la guanidina,
- la p,p'-sulfonildianilina,
- el 3,9-bis(aminoetil)-espirobi-metadioxano.

Las aminas polifuncionales se utilizan general-  
10. mente en tales dosis, que en la mezcla endurecible están  
presentes por 1 equivalente de grupos epóxidos del com-  
puesto poliepoxico cicloalifático, 0,2-5,0 y de prefe-  
rencia 0,3-3,0 átomos de hidrógeno de la amina activos.

- Como polialcoholes y polifenoles son de citar:
15. el etilenglicol,
- el dietilenglicol,
- los polietilenglicoles,
- el dipropilenglicol,
20. los polipropilenglicoles,
- el trimetilenglicol,
- los butandioles,
- los pentandioles,
25. el 12,13-tetracosandiol,
- la glicerina,
- las poliglicerinas,
- el pentaeritrito,



- la sorbita,  
los polivinilalcoholes,  
los ciclohexandioles,
5. la inosita,  
los dihidroxitoluoles,  
la resorcina,  
la pirocatequina,
10. el bis(4-hidroxifenil)dimetilmetano, y  
el bis(4-hidroxifenil)metano, así como  
los productos de adición del óxido de etileno u óxido  
de propileno en tales fenoles.
15. Los polioles se utilizan generalmente en tales  
dosis, que están presentes por 1 equivalente de grupos  
epóxidos del compuesto poliepóxido cicloalifático,  
0,1-2,0 y de preferencia 0,2 a 1,5 grupos hidroxilo.
- Como ácidos policarboxílicos son de citar:
20. el ácido oxálico  
el ácido malónico,  
el ácido succínico,  
el ácido glutárico,
25. el ácido adipínico,  
el ácido pimélico,  
el ácido suberínico,  
el ácido acelaico,



- el ácido sebácico,
- los ácidos alquilsuccínicos,
- los ácidos alquenilsuccínicos,
- 5. el ácido maleico,
- el ácido fumárico,
- el ácido itacónico,
- el ácido citracónico,
- 10. el ácido mesacónico,
- el ácido etilidenmalónico,
- el ácido isopropilidenmalónico,
- el ácido alilmalónico,
- 15. el ácido mucónico,
- el ácido diglicólico,
- el ácido ditioglicólico,
- el ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico,
- 20. el ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico,
- el ácido ftálico,
- el ácido isoftálico,
- el ácido tereftálico,
- 25. el ácido tetrahidroftálico,
- el ácido tetracloroftálico,
- el ácido 1,8-naftalindicarboxílico,
- el ácido 1,2-naftalindicarboxílico,



20-033

- el ácido 3-carboxicinámico,
- el ácido 2-carboxi-2-metilciclohexan-acético,
- el ácido 1,1,5-pentantricarboxílico,
5. el ácido 1,2,4-hexantricarboxílico,
- el ácido 5-octen-3,3,6-tricarboxílico,
- el ácido 1,2,4-bencentricarboxílico,
- el ácido 1,3,5-bencentricarboxílico,
10. el ácido 3-hexen-2,2,3,4-tetracarboxílico,
- el ácido 1,2,3,4-bencentetetracarboxílico,
- el ácido 1,2,3,5-bencentetetracarboxílico,
- el ácido piromelítico,
15. el ácido bencenpentacarboxílico,
- el ácido melítico,
- los ácidos grasos insaturados, dimerizados o bien polimerizados, como
20. el ácido graso de aceite de linaza dimerizado,
- el ácido graso de aceite de leño o
- ácido graso de soja,
- con peso molecular medio entre 500 y 5000;
25. además los poliéteres policarbixílicos obtenibles mediante condensación de polialcoholes, como
- el etilenglicol,
- el dietilenglicol,
- el propilenglicol,



30 5 30

- el 1,4-butandiol,
- el 1,6-hexandiol,
- la glicerina,
5. el trimetilolpropano,
- la pentaeritrita con un exceso de los poliésteres policarboxílicos obtenibles con los ácidos policarboxílicos arriba citados, con por lo menos dos grupos de carboxilo por molécula.
10. Los ácidos policarboxílicos se utilizan generalmente en tales dosis, que en la mezcla endurecible están presentes por 1 equivalente de grupos epóxidos del compuesto poliepóxido cicloalifático, 0,3-1,25 y de preferencia 0,3-1,0 grupos carboxilo.
15. Como anhídridos de ácidos policarboxílicos, que se utilizan ventajosamente en las mezclas endurecibles de acuerdo con la invención, son de citar:
- el anhídrido del ácido succínico,
20. el anhídrido del ácido glutárico,
- el anhídrido del ácido propilsuccínico,
- el anhídrido del ácido metilbutilsuccínico,
- el anhídrido del ácido hexilsuccínico,
25. el anhídrido del ácido heptilsuccínico,
- el anhídrido del ácido alilsuccínico,
- el anhídrido del ácido pentilsuccínico,
- el anhídrido del ácido octenilsuccínico,



OCT. 1933

30 5033

- el anhídrido del ácido nonenilsuccínico,
- el anhídrido del ácido alfa,beta-dietilsuccínico,
- el anhídrido del ácido maleico,
- el anhídrido del ácido cloromaleico,
- 5. el anhídrido del ácido dicloromaleico,
- el anhídrido del ácido itacónico,
- el anhídrido del ácido citracónico,
- el anhídrido del ácido hexahidroftálico,
- 10. el anhídrido del ácido tetrahidroftálico,
- el anhídrido del ácido metiltetrahidroftálico,
- el anhídrido del ácido tetracloro-ftálico,
- el anhídrido del ácido hexacloro-endometilen-tetrahidroftálico, (Chlorendsäureanhydrid)
- 15. el anhídrido del ácido tetrabromoftálico,
- el anhídrido del ácido tetrayodoftálico,
- el anhídrido del ácido 4-nitroftálico,
- 20. el anhídrido del ácido 1,2-naftalindicarboxílico,
- los anhídridos de los ácidos policarboxílicos polímeros, que se obtienen mediante autocondensación de ácidos dicarboxílicos, como el ácido adipínico, el ácido pimélico, el ácido sebácico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico.
- 25.

Además los anhídridos de los aductos Diels-Alder del ácido maleico en compuestos alicíclicos con dobles enlaces conjugados, por ejemplo anhídrido del ácido



biciclo (2.2.1)hepten-2,3-dicarboxílico ("Nadicanhydrid")  
y anhídrido del ácido metil-biciclo(2.2.1)hepten-2,3-  
dicarboxílico ("Methylnadic-anhydrid") y anhídrido  
del ácido alilbiciclo(2.2.1)hepten-2,3-dicarboxílico.

5. Los anhídridos de ácido policarboxílico se  
utilizan generalmente como endurecedores en tales dosis,  
que en la mezcla endurecible están presentes, por 1  
equivalente de grupos epóxidos del compuesto poliepóxi-  
do cicloalifático, 0,1 a 1,5 y de preferencia 0,2 a  
10. 1,0 equivalentes de grupos anhídridos.

- Los ésteres de ácido titánico utilizados como  
acelerantes, de acuerdo con la invención, se adicionan  
en las mezclas endurecibles, de preferencia en dosis de  
15. 0,001 a 20 por ciento en peso y de preferencia de 0,1 a  
10 por ciento en peso, calculado sobre el peso total  
de los componentes (a), (b) y (c) de la mezcla.

Como ésteres del ácido titánico o bien ésteres  
del ácido titánico polímeros, son de citar:

20. el titanato tetrafenílico,  
el titanato tetrametílico,  
el titanato tetraetílico,  
el titanato tetra-isopropílico,  
25. el titanato tetra-n-butílico,  
el titanato tetradecílico,  
el titanato octilenglicólico,  
el titanato tetradodecílico,

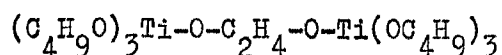


196

- los titanatos alquílicos polímeros,  
el titanato tetra(hidroxietílico),  
el titanato tetra(hidroxi-butílico),  
5. el titanato tetra(aminoetílico),  
el titanato tetra(metilaminobutílico).

El procedimiento para la preparación de tales titanatos se describe, por ejemplo en la patente estadounidense nº 2,672,455.

10. También son adecuados ésteres mixtos de ácido titánico con 2 o más átomos de titanio en la molécula, que se obtienen mediante reacción de titanatos tetraalquílicos con alcoholes polivalentes, como por ejemplo el éster de ácido titánico obtenido mediante reacción de  
15. titanato tetrabutílico con etilenglicol, de la fórmula

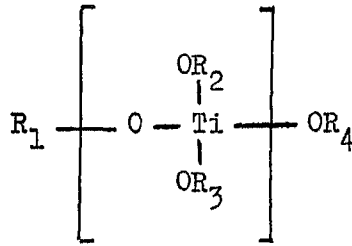


20. Además pueden entrar en consideración ésteres mixtos de ácido titánico, que se obtienen mediante transesterificación parcial de titanatos alquílicos, como titanatos tetra-isopropílicos o titanatos tetrabutílicos con alcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o heterocíclicos de peso molecular superior,  
25. como por ejemplo polietilenglicoles, polipropilenglicoles, 4-oxatetraciclo-(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>) hendecan-9-ol o 4-hidroxi-2-sulfoleno.



- Los titanatos alquílicos inferiores, como el titanato tetrabutílico, no son en general directamente solubles en el compuesto poliepóxido cicloalifático o bien en la mezcla del compuesto poliepóxido y el
5. endurecedor. Sin embargo se ha hallado sorprendentemente, que se pueden lograr mezclas endurecibles homogenas, al fundir conjuntamente el titanato tetrabutílico, primero con un anhídrido de ácido policarboxílico, y la mezcla homogéna obtenida del endurecedor y del
10. acelerante se mezcla con el poliepóxido cicloalifático. El éster del ácido titánico, que se obtiene mediante transesterificación total o parcial de titanatos tetraalquílicos inferiores con alcoholes de peso molecular superior, son en general y por el contrario bien tolerables con
15. el poliepóxido cicloalifático, y por lo tanto pueden adicionarse directamente al poliepóxido o a la mezcla de poliepóxido y endurecedor.

- Además la invención se refiere asimismo a un procedimiento para endurecer compuestos poliepóxidos
20. cicloalifáticos, que muestran por lo menos un grupo 1,2-epoxi situado en un anillo pentagonal, con endurecedores, como en especial anhídridos de ácido policarboxílico, y precisamente de preferencia en caliente, que se utiliza como acelerante de endurecimiento
25. de un éster de ácido titánico o éster de ácido titánico polímero de la fórmula



5.

en la que

10.  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  significan radicales orgánicos iguales o diferentes y

$m$  se halla para un número entero.

15. La expresión "endurecimiento", como aquí se utiliza, significa la reticulación del éster poliepoxi con los endurecedores polifuncionales bajo formación de resinas insolubles e infusibles con buenas propiedades mecánicas. El endurecimiento puede efectuarse en caso deseado mediante mezcla simple del compuesto epóxido, del endurecedor y del acelerante a temperatura ambiente o a temperatura algo elevada. En general, especialmente al utilizar anhídridos de ácido policarboxílico como endurecedor, el endurecimiento se efectúa a temperatura más elevada, por ejemplo en el intervalo de temperatura de 120 a 160° C.

20. Las mezclas endurecibles del compuesto poliepóxido cicloalifático, endurecedor y acelerante pueden además tratarse antes del endurecimiento en cualquier fase con

25.



17 00

3 5033

- cuerpos de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, materias antiinflamables, y agentes de desmoldeo, Como diluyentes y cuerpos de relleno se pueden utilizar por ejemplo rutilo, mica, polvo de cuarzo, polvo mineral, oxitrihidrato de aluminio, carbonato cálcico, dolomita molida, yeso o sulfato de bario.
- 5.

Para la elevación de las propiedades mecánicas pueden además utilizarse fibras o tejidos de vidrio, poliester, nylon, nitrilo poliacrílico, seda, y algodón.

10.

Para la preparación de espuma de materia plástica pueden además adicionarse materias expansivas usuales, por ejemplo compuestos, que en las condiciones de endurecimiento desdoblan anhídrido carbónico o nitrógeno, y/o fluidos orgánicos inertes de punto de ebullición bajo, como triclorofluometano.

15.

Las mezclas endurecibles de acuerdo con la invención pueden utilizarse en estado pastoso o no, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como resinas para laminados, pinturas, lacas, resinas de inmersión, resinas para colar, masas para recubrimiento, para relleno, y para espatular, adhesivos, masas de prensado, espuma de materia plástica, masas para aislamiento para la industria eléctrica así como para la preparación de tales agentes.

20.

25.

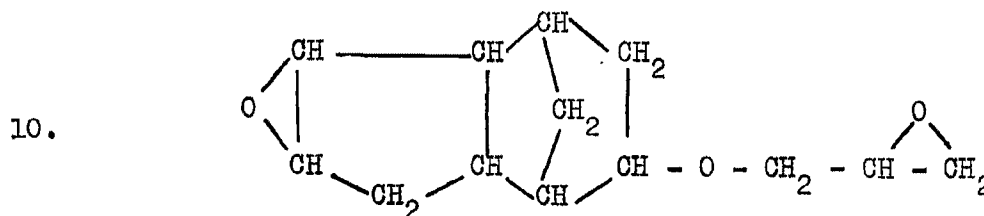
En los ejemplos siguientes los porcentajes significan tantos por ciento sobre el peso; las temperaturas se indican en grados Celsius .



375033

E J E M P L O 1

5. Para la prueba A se disuelven a 50-60°, 66,5 g de anhídrido del ácido hexahidroftálico, en 100 g de un compuesto diepóxido, preparado de acuerdo con el ejemplo 2 de la patente francesa nº 1.261.102, de la fórmula



15. (éter (4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>)hendec-9-ílico)), con un contenido epóxido de 6,65 de equivalentes epóxidos por kg. La mezcla se vierte en un molde de aluminio de las dimensiones 12 x 40 x 140 mm, y endurece durante 24 horas en una estufa a 120°.

20. Para la prueba B se funden primero 87 g de anhídrido del ácido hexahidroftálico, se calienta a 80-90° y bajo fuerte agitación se adicionan 5 g titanato tetra-n-butílico. En la mezcla endurecedor-acelerante así obtenida se mezclan 100 g del compuesto diepóxido utilizado para la prueba A. Este procedimiento requiere por
25. ello, que el titanato tetra-n-butílico no se disuelva directamente ni en el diepóxido ni en la mezcla de diepóxido y endurecedor. La mezcla se vierte análogamente como en la prueba A en un molde de aluminio de las dimensio-



nes 12 x 40 x 140 mm y endurece durante 24 horas a 120°.

Tras el enfriado se recortan las coladas así obtenidas en cuerpos de ensayo. En estos se midieron en caliente las estabilidades de forma siguiente:

5.

Prueba	A	B
Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	72°C	137°C

10.

E J E M P L O 2

85 g de titanato de tetra-n-butilo (0,25 moles) se calientan en primer lugar bajo un vacío de 12 mmHg y 50°, en un balón de tres tubuladuras con capilar de ebullición, termómetro y columna de destilación con

15.

42 g (0,25 moles) de 4-oxatetraciclo(6.2.1.0<sup>2,7</sup>0<sup>3,5</sup>)-hendecan-9-ol y el n-butanol formado en la transesterificación destila rápidamente. Por último se destila todavía a aproximadamente 1 mm Hg, hasta que se elimina la dosis teórica de butanol de la mezcla reaccional. El

20.

éster de ácido titánico mixto 1, fluido, así obtenido se utilizó como acelerante, de la forma siguiente:

25.

En 100 g del compuesto diepóxido utilizado en el ejemplo 1 se disuelven de 50 a 60°, 87 g de anhídrido del ácido hexahidroftálico y luego se adicionan 6,4 g del éster de ácido titánico mixto 1. La mezcla se vierte y endurece de forma análoga al ejemplo 1. En los cuerpos de ensayo obtenidos de la colada así lograda se midió la estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens

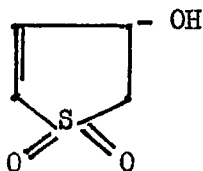


(DIN) de 141º C.

E J E M P L O 3

5. 85 g (0,25 moles) de titanato de tetra-n-butilo se calientan bajo un vacío de 12 mm Hg y 50º, en un balón de tres tubuladuras con termómetro, capilar de ebullición y columna de destilación junto con 67 g (0,5 moles) de 4-hidroxi-2-sulfoleno de la fórmula

10.



15.

y el n-butanol, obtenido, se destila rápidamente. Si se elimina la dosis principal de n-butanol, el resto se elimina a una presión de 1 mm Hg. El éster de ácido titánico 2 mixto así obtenido, que se vuelve parcialmente cristalino tras largo reposo, se utilizó como acelerante de endurecimiento, de la forma siguiente:

20.

25.

En 100 g del compuesto diepóxido utilizado en el ejemplo 1, se disuelven de 50 a 60º, 87 g de anhídrido del ácido hexahidroftálico y luego se adicionan 6,8 g del éster de ácido titánico 2 mixto. La mezcla se vierte en forma análoga a la descrita en el ejemplo 1, y se endurece a 120º durante 24 horas. De la colada así obtenida, se cortaron cuerpos de ensayo, en los que



se midió una estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) de 148° C.

E J E M P L O 4

5. 85 g (0,25 moles) de titanato de tetra-n-butilo se calientan a 12 mm Hg y a 50°, en forma análoga a la descrita en el ejemplo 3, con 54 g de polipropilenglicol (peso molecular medio 400 aproximadamente) y el n-butanol, que se libera, se destila. El éster de ácido titánico 3 así obtenido se utilizó como acelerante de endurecimiento, de la forma siguiente:
- 10.

15. 100 g del compuesto diepóxido utilizado en el ejemplo 1, se mezcla de 50 a 60° con 87 g de anhídrido del ácido hexahidroftálico y se adicionan 6,9 g del éster de ácido titánico 3 mixto. Tras el vertido y endurecido (24 horas a 120°), la mezcla se midió en los cuerpos de ensayo obtenidos en una estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) de 130° C.

20. E J E M P L O 5

25. 1000 g de éster del ácido 4-oxatetraciclo (6.2.1.0<sup>2,7</sup>0<sup>3,5</sup>)hendec-9-il-oleoresínico se mezclan con 64 g del éster de ácido titánico descrito en el ejemplo 2 y con 620 g de anhídrido del ácido hexahidroftálico, y se calienta a aproximadamente 60°, hasta que se ha disuelto el anhídrido del ácido hexahidroftálico y a continuación se vierte como en el ejemplo 1 y se endurece



305033

a 120° durante 24 horas. Se determinaron las propiedades siguientes de la resina:

	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	43°
5.	Resistencia a la flexión	8,2 kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a la flexión por choque	5,5 cmkg/cm <sup>2</sup>

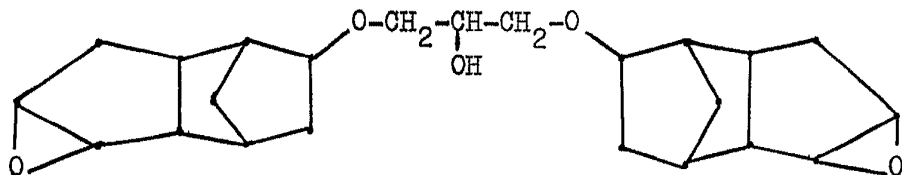
Una prueba análoga sin adición del éster de ácido titánico permanece fluida en las mismas condiciones de endurecimiento.

10.

E J E M P L O 6

1000 g de bis(4-oxatetraciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>0<sup>3,5</sup>]hendec-9-il)-glicerinéter de la fórmula

15.



20. se mezclan con 50 g del éster titánico descrito en el ejemplo 2 y con 580 g de anhídrido del ácido hexahidrof-tálico, se calienta a 60° y luego se vierte como en el ejemplo 1. Tras el endurecido durante 24 horas a 120°, la resina endurecida alcanza una estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) de 128°. Una prueba análoga sin la adición de éster titánico, tras este tiempo de endurecimiento solo endureció defectuosamente y por ello

25. fué quebradiza, de forma que no pudieron elaborarse las pruebas para medir la estabilidad de forma en caliente.



3 5333

E J E M P L O 7

4 pruebas, cada una de 1000 g del diepóxido utilizado en el ejemplo 1, se trataron con anhídrido del ácido hexahidroftálico y eventualmente otras adiciones en las dosis indicadas en la siguiente tabla. Se valoraron cada vez las oportunas proporciones anhídrido/epóxido.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
10. <u>Prueba</u>				
Compuesto diepóxido	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g
(como en el ejemplo 1)				
Anhídrido del ácido hexahidroftálico	665 g	865 g	865 g	865 g
Complejo BF <sub>3</sub> -monoetil-				
15. amina	-	5 g	10 g	5 g
Titanato tetrabutílico	-	-	-	5 g

Para la prueba A se mezclaron ambos componentes a 50-60°, para las pruebas B a D se preparó primero a 100° una solución de los catalizadores adicionados en el anhídrido, la solución se enfrió a 60° y luego se mezcló la resina epóxida. Para este fin se utilizó una parte de la mezcla de resina de colada ya preparada, en un viscosímetro de caída de bola Hoesppler, para medir el tiempo en que la viscosidad a 120° aumentó a 1500 cP (duración de servicio a 120°). Con otra parte se llenó un molde de aluminio del tamaño de 12 x 50 x 140 mm y la mezcla endureció a 100° durante 24 horas.



30

La duración de servicio y los valores Martens en los cuerpos de colada endurecidos se determinaron:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
5. Duración de servicio hasta 1500 cP a 120°		10 horas	5 horas 75 min.	46 min.
Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	72°	55°	60°	144°

- - - - -



30-733

N O T A

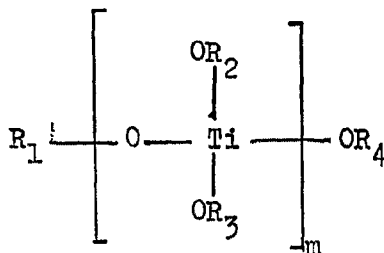
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitudes de patentes suizas núms. 12792/63 del 18 de Octubre de 1.963 y 10971/64 del 21 de Agosto de 1.964, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1.- Procedimiento para endurecer compuestos poli-epóxidos cicloalifáticos, que contienen por lo menos un grupo 1,2-epóxido situado en un anillo pentagonal, con endurecedores, en especial anhídridos de ácido policarboxílico y de preferencia en caliente, caracterizado porque se utiliza, como acelerante de endurecimiento, éster de ácido titánico o éster de ácido titánico polímero de la fórmula

10.

15.



20.

en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan radicales orgánicos iguales o diferentes y

25.

m se halla para un número entero.

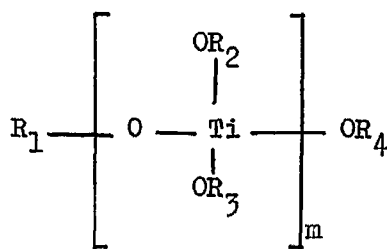


30 33

2.- Procedimiento, en el que las mezclas endurecibles obtenidas que son adecuadas para preparar recubrimientos, cuerpos de fundición y masas de moldeo, adhesivos y como material de capa intermedia, se caracterizan porque

5. contienen (a) un compuesto poliepóxido cicloalifático, que muestra por lo menos un grupo 1,2-epóxido situado en un anillo pentagonal, (b) un endurecedor para la resina epoxi y (c) como acelerante, un éster de ácido titánico o éster de ácido titánico polímero, de la fórmula

10.



15.

en la que

$R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  significan radicales orgánicos iguales o diferentes y

20.

$m$  se halla para un número entero.

3.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque las mezclas endurecibles contienen como acelerante (c), titanato tetra-n-butílico.

25.

4.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque las mezclas endurecibles contienen como acelerante (c), un éster de ácido titánico mixto, obtenido mediante transesterificación parcial de un



30 5 33

titanato tetraalquílico inferior con un alcohol de peso molecular superior, que es soluble en el compuesto poliepóxido cicloalifático.

5. 5.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 2-4, caracterizado porque las mezclas endurecibles contienen el éster de ácido titánico en una dosis de 0,1 - 10 por ciento sobre el peso, calculado sobre el peso total de los componentes (a), (b) y (c) de la mezcla.
10. 6.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 2-5, caracterizado porque las mezclas endurecibles contienen, como endurecedor (b), un anhídrido de ácido policarboxílico.
15. 7.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque las mezclas endurecibles contienen el anhídrido de ácido policarboxílico en tal dosis, que están presentes por 1 equivalente de grupos epóxidos del compuesto poliepóxido cicloalifático (a), de 0,2 a 1,0 equivalentes de grupos anhídridos.
20. 8.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 2 - 7, caracterizado porque las mezclas endurecibles contienen, como compuesto poliepóxido, el éter (4-oxatetraciclo [6.2.1.0<sup>2,7</sup>0<sup>3,5</sup>]hendec-9-il)glicidílico.
25. 9.- Procedimiento para endurecer compuestos poliépóxidos cicloalifáticos.

Según se describe y reivindica en la presente me-



30 5033

moria descriptiva que consta de 31 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 OCT. 1964

p. a.

JAIME ISERN

P. P.