

325021



CASE 5669/E

325021

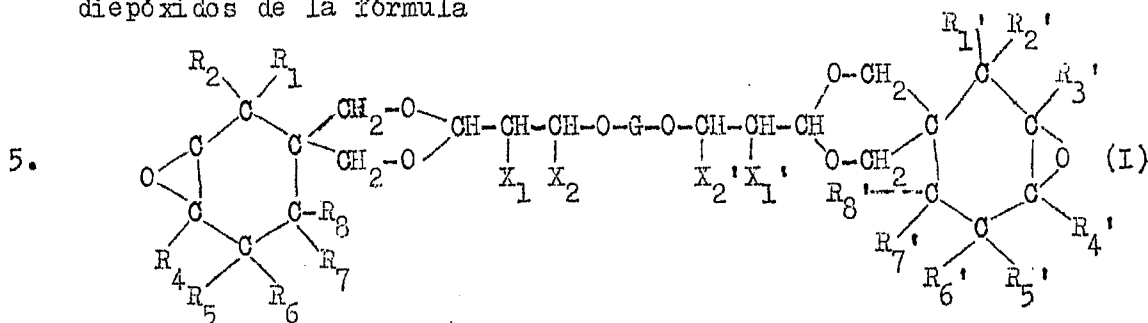
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS DIEPOXIDOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos compuestos diepóxidos de la fórmula



**POOR
QUALITY**



325021

en la que

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7,$ y $R_8,$

$R_1', R_2', R_3', R_4', R_5', R_6', R_7'$

y R_8' representan substituyentes monovalentes,

5. como átomos de halógeno, grupos alcoxi o radicales hidrocarburos alifáticos, y de preferencia radicales alquílicos inferiores con 1 a 4 átomos de carbono o átomos de hidrógeno,

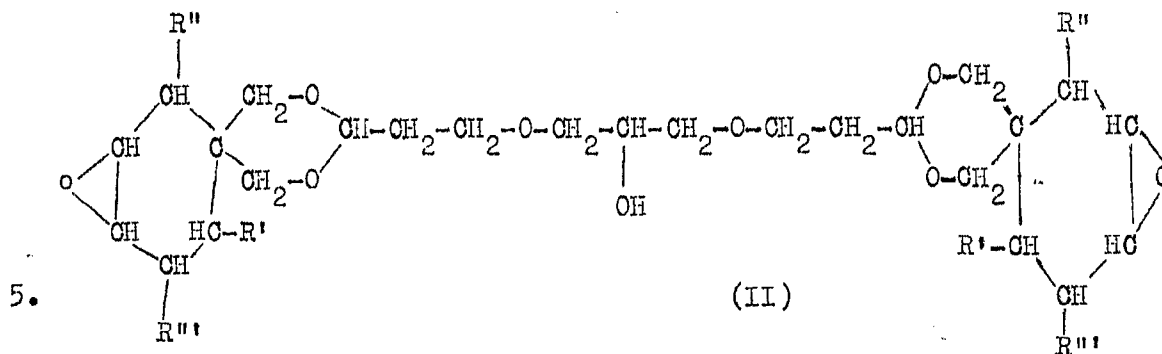
10. pudiendo R_1 y R_5 , o respectivamente R_1' y R_5' , juntos, significar también un radical alquilénico, como un grupo metilénico,

X_1, X_1', X_2 y X_2' representan cada uno átomos de hidrógeno o grupos metílicos y

15. G significa el radical obtenido de la glicerina por segregación de dos grupos hidroxílicos.

20. De asequebilidad sumamente fácil son los compuestos diepóxidos de la fórmula

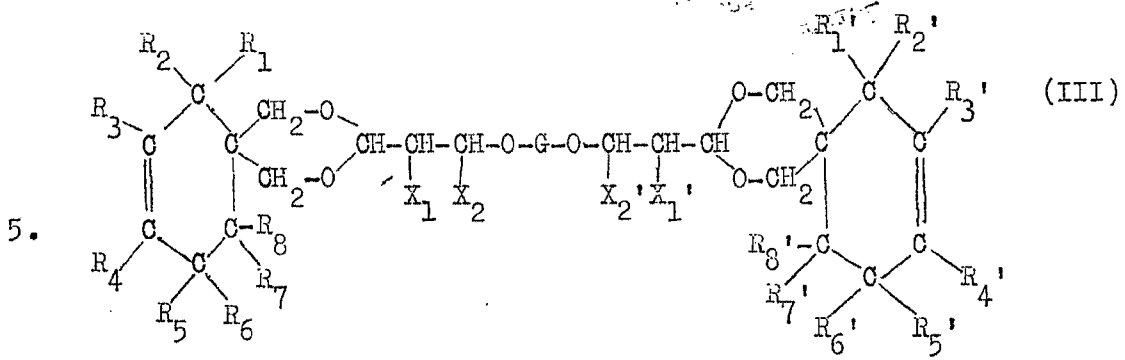
325021



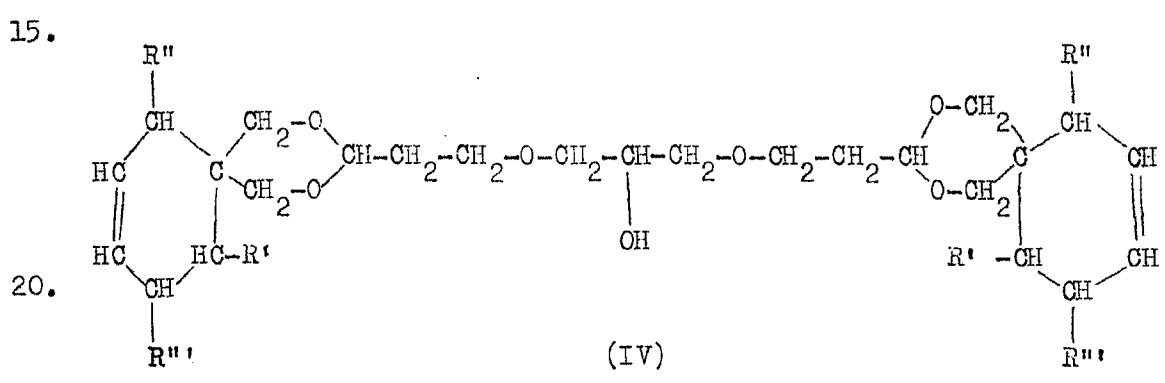
en la que

10. R' significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico, mientras R'' y R''' significan dos átomos de hidrógeno o, juntos, el grupo metilénico.
15. Los nuevos compuestos diepóxidos de las fórmulas (I) y (II) pueden prepararse epoxidando, en un compuesto de la fórmula

- 4 325021



10. en la que los radicales
 R_1 a R_8 , R_1' a R_8' , X_1 , X_1' , X_2 , X_2' y G tienen el mismo significado que en la fórmula (I),
 o bien en un compuesto de la fórmula





325021

R', R'', y R''' tienen el mismo significado que en la fórmula (II),

los enlaces dobles C=C de los anillos ciclohexénicos, por tratamiento con agente epoxidantes.

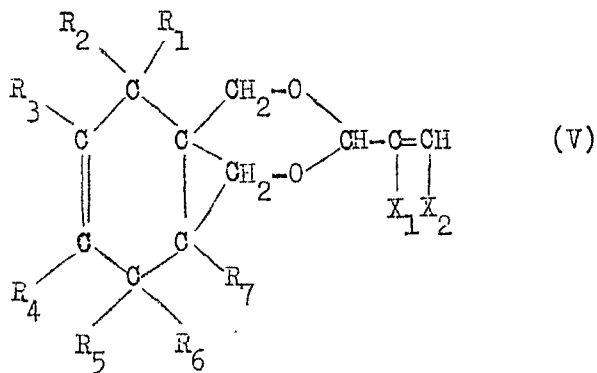
5. La epoxidación del enlace doble C=C del anillo ciclohexénico se efectúa por los métodos usuales, de preferencia con ayuda de perácidos orgánicos, como el ácido peracético, el ácido perbenzoico, el ácido paradípico, el ácido monopertálico, etc.; también pueden emplearse mezclas
10. de H_2O_2 y ácidos orgánicos, como ácido fórmico, o anhídridos de ácido, como el anhídrido de ácidos acético y el anhídrido de ácido succínico. En concepto de agente epoxidante puede servir también el ácido hipocloroso, cuyo caso se adiciona en una primera etapa HOCl al enlace doble
15. y en una segunda etapa, con acción de agente disociadores de HCl, por ejemplo álcalis fuertes, se origina el grupo epóxido.

Los compuestos de partida de las fórmulas (III) y (IV) son a su vez cómodamente asequibles adicionando 2 moles de un acetal de la fórmula

325021



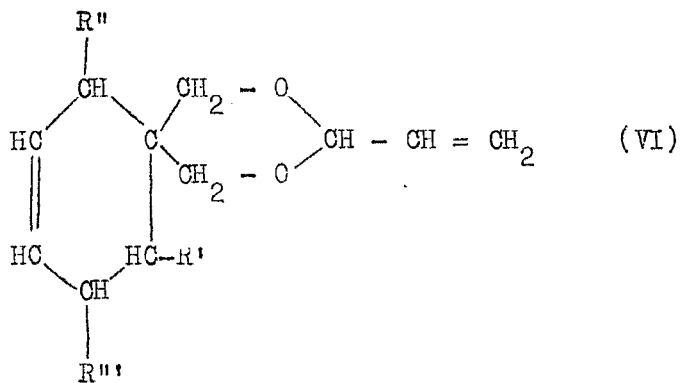
5.



10.

o de la fórmula

15.



20.

en las que los radicales

R_1 a R_8 , X_1 , X_2 y R' a R''' tienen el mismo significado que en las fórmulas (I) y (II),

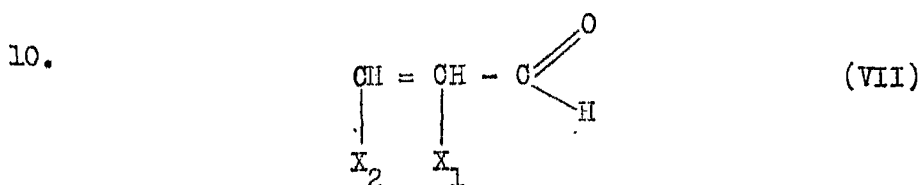
25.

325021

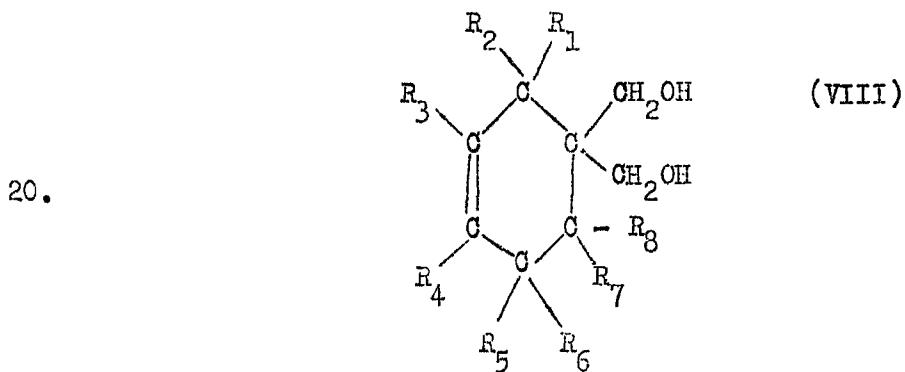


a 1 mol de glicerina. Esta adición se efectúa convenientemente en presencia de un catalizador ácido o de un ácido Lewis (por ejemplo, un complejo de trifluoruro bórico, como el eterato dietílico de trifluoruro bórico).

5. Los acetales de las fórmulas (V) y (VI) pueden por su parte prepararse, de manera conocida, por acetilización de un aldehído de la fórmula



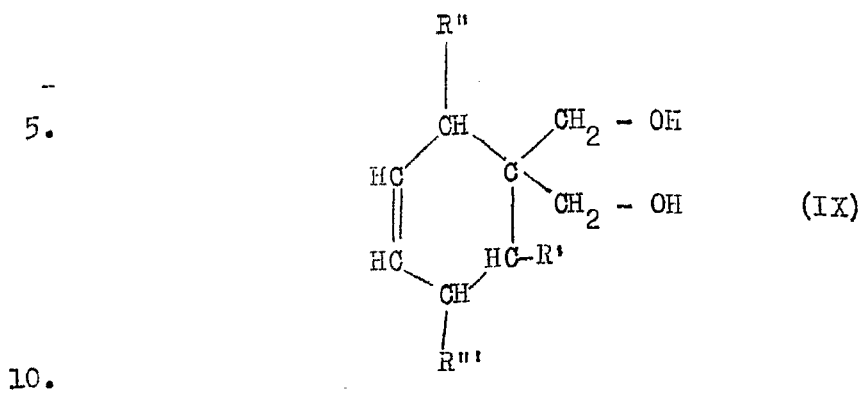
15. con un dialcohol de la fórmula





325021

o de la fórmula



15. La acetalización puede efectuarse según métodos ya de sí conocidos, como por ejemplo mediante calentamiento de los aldehidos de la fórmula (VII) junto con el dialcohol (VII) o (IX) en presencia de un catalizador ácido, como por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido p-toluensulfónico.

20. Entre los aldehidos de la fórmula (VII) cabe citar la acroleína, la metacroleína y el aldehido crotónico.

25. En concepto de dialcoholes de las fórmulas (VIII) y (IX) entran en consideración, por ejemplo: el 1,1-bis-(oximetil)-ciclohexeno-(3), el 1,1-bis-(oximetil)-6-metilciclohexeno-(3), el 1,1-bis-(oximetil)-2,4,6-trimetil-ciclohexeno-(3), el 1,1-bis-(oximetil)-(2,5-endometilen-ciclohexeno-



(3) y el 1,1-bis-(oximetil)-4-cloro-ciclohexeno-(3).

Los diepóxidos de este invento reaccionan con los endurecedores ordinarios para los compuestos epóxicos, Por lo tanto, se pueden reticular o endurecer por adición

5. de tales endurecedores, igual que otros compuestos epóxicos o resinas epóxicas polifuncionales, Como endurecedores de esta índole entran en consideración los compuestos básicos, o, en particular, los ácidos.

Se han revelado aptos, las aminas o amidas,

10. como las aminas alifáticas, y aromáticas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo p-fenilendiamina, bis-(p-aminofenil)-metano, etilendiamina, N,N-di-etilendiamina, dietilentriamina, tetra-(oxietil)-dietilentriamina, tri-etilentetramina, N,N-dimetilpropilendiamina, bases Mannich,
15. como el tris-(dimetilaminometil)-fenol; dicianidamida, resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, poliamidas (por ejemplo, las de poliaminas alifáticas y ácidos grasos insaturados di- o tri-merizados), fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina, bis-(4-oxifenil)-
20. dimetilmetano, resinas de fenol-formaldehído, productos de la reacción de alcoholatos de aluminio o fenolatos de aluminio con compuestos de reacción tautómera del tipo del éster acetoacético, catalizadores de Friedel-Crafts (por ejem-



plo, $AlCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, BF_3 y sus complejos con compuestos orgánicos, como los complejos de BF_3 -amina), fluoroboratos metálicos, como el fluoroborato de zinc; ácido fosfórico; y boroxinas, como la trimetoxiboroxina.

5. Se emplean con predilección, como endurecedores, los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos; por ejemplo, el anhídrido ftálico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido hexahidroftálico, el anhídrido metilhexahidroftálico, el anhídrido endometilen-tetrahidroftálico, el anhídrido metil-endometilen-tetrahidroftálico (anhídrido de metilnadic), el anhídrido hexacloro-endometilen-tetrahidroftálico, el anhídrido succínico, el anhídrido adipico, el anhídrido maleico, el anhídrido alilsuccínico, el anhídrido de decenilsuccínico, el anhídrido 7-alil-biciclo(2.2.1)-hept-5-en-2,3-dicarboxílico, el dianhídrido piromelítico o mezclas de tales anhídridos. Se emplean con preferencia los endurecedores líquidos a la temperatura ambiente.
- 10.
- 15.

- En ocasiones pueden emplearse simultáneamente
20. aceleradores, como aminas terciarias, sus sales o compuestos amónicos cuaternarios, por ejemplo, tris(dimetilaminometil)fenol, bencildinetilamina o fenolato de bencildimetilamonio, sales estánnicas bivalentes de ácidos carboxílicos,



como el octoato de estaño bivalente, o alcoholatos de metal alcalino, como el hexilato sódico.

5. Pero por lo general el empleo conjunto de estos aceleradores no es necesario, y en ello radica una ventaja particular de los nuevos compuestos diepóxidos de este invento respecto a la mayoría de los compuestos diepóxidos cicloalifáticos conocidos.

10. Sorprendentemente, en el endurecimiento de los nuevos diepóxidos con endurecedores anhídridos solos se obtienen productos endurecidos de mejores propiedades mecánicas (como, en particular, mejor elasticidad y menor propensión a las grietas de tensión, junto con buena estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens, DIN)

15. que en el endurecimiento de los poliepóxidos cicloalifáticos conocidos con sistemas de endurecedores anhídridos, aceleradores por compuestos hidroxilados.

20. En el endurecimiento de los diepóxidos de este invento con anhídridos se emplean convenientemente, por 1 equivalente-gramo de grupos epóxidos, de 0,5 a 1,1 equivalentes-gramo de grupos anhídridos.

Se obtienen normalmente óptimas propiedades en los productos endurecidos si se emplea 1 equivalente de grupos anhídridos por cada equivalente de grupos epóxidos. Sin embargo, cuando se emplea simultáneamente un ace-



325021

lerador provisto de grupos hidroxílicos, es conveniente aumentar la cantidad añadida de endurecedor de anhídrido.

La expresión "endurecimiento", tal como aquí se usa, significa la transformación de los diepóxidos que

5. antes se han expuesto en productos reticulados, insolubles e infusibles, y por lo general con formación simultánea en cuerpos moldeados, como cuerpos de colada, cuerpos prensados o laminados o estructuras planas, como películas de barniz o adherencias.

10. Los nuevos compuestos diepóxidos constituyen por lo general resinas líquidas hasta viscosas. Para disminuir más la viscosidad pueden añadirse, si se quiere los llamados "diluentes activos", como anhídrido glicérico de butilo, anhídrido glicérico de cresilo o 3-vinil-2,4-dioxaspiro(5.5)-9,10-epoxi-undecano. Los nuevos diepoxidos pueden añadirse además, en calidad de lo que ha dado en llamarse "upgraders" o reforzadores, a otras resinas epoxidas conocidas, para influir favorablemente en sus propiedades mecánicas en estado endurecido.

20. En concepto de otros compuestos diepóxidos o poliepóxidos que pueden emplearse junto con los diepóxidos de este invento cabe citar, a título de ejemplo: los éteres poliglicídlicos de alcoholes polivalentes, o, en particular, de fenoles polivalentes, como la resorcina, el bis-

25.



325021

- (4-hidroxifenil)-dimetilmetano (= bisfenol A) o los productos de condensación de formaldehido con fenoles (novolacas); los ésteros poliglicídlicos de ácidos policarboxílicos, como por ejemplo el ácido ftálico; los aminopoliepóxidos tales como los que se obtienen por deshidrohalogenación de los productos de la reacción de epihalogenhidrina y aminas primarias o secundarias, como la anilina o el 4,4'-diaminodifenilmetano; y asimismo los compuestos alicíclicos que contienen varios grupos epóxidos, como el
5. dióxido de vinilciclohexeno, el diepóxido de dicitlopentadieno, el éter bis(3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadien-8-fílico) de etilenglicol, el éster 3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadienil-8-glicídlico, el carboxilato de (3',4'-epoxi-ciclohexilmetil)-3,4-epoxiciclohexano, el carboxilato de (3',4'-epoxi-6'-metilciclohexilmetil)-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano, el diepóxido de éter bis(ciclopentílico) o el 3,4-epoxihexahidrobenczal (3,3-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol). Se emplean de preferencia los compuestos poliepóxidos líquidos a la temperatura ambiente.
- 10.
- 15.
20. Objeto de este invento son también, por lo tanto, las mezclas endurecibles que contienen los diepóxidos de este invento, en ocasiones junto con otros compuestos diepóxidos o poliepóxidos y además agentes de endurecimiento para las resinas epoxidas, como los anhídridos

325021



de ácido di- o poli-carboxílico, de preferancia.

- Los compuestos diepóxidos de este invento, o sus mezclas con compuestos poliepóxidos y/o endurecedores, pueden además tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, materias incombustibilizantes y desmoldeadores.
- 5.

- En calidad de agentes de extensión o de relleno pueden emplearse, por ejemplo, asfalto, bitumen, fibras de vidrio, celulosa, mica, cuarzo en polvo, hidróxido de aluminio, yeso, caolín, dolomita molida, dióxido de silicio coloidal de gran superficie específica (AEROSIL) o polvo metálico, como el polvo de aluminio.
- 10.

- Las mezclas endurecibles pueden servir, en estado de relleno o sin relleno, y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como agentes auxiliares de la industria textil, agentes de revestimiento, resinas laminables, pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas para colada, pastas para moldeo, pastas para enrasar y espátular, masas para el recubrimiento del suelo, masas de embutición y aislamiento para la electrotécnica, adhesivos y asimismo para la preparación de productos de esta índole.
- 15.
- 20.

Se utilizan con mucha ventaja en todos los casos en que existe gran peligro de aparición de grietas por

325021



tensión, como en la colada de grandes piezas metálicas (por ejemplo, bobinas para transformadores).

En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso.

5.

EJEMPLO 1.

a) Acetal a base de acroleína y 1,1-bis-(oximetil)-ciclohexeno-3-

- Se calientan conjuntamente a 50°C 118 g de
10. acroleína, 286 partes de 1,1-bis-(oximetil)-ciclohexeno-3-
y 3 cc de ácido sulfúrico al 50%, durante 20 minutos. Una vez se ha disuelto todo, se agregan 700 cc de benceno y 2 g de ácido p-toluensulfónico y se hierve durante 40 minutos en una instalación destiladora de circulación, hasta que
15. se han destilado azeotrópicamente 40 g de agua. Se trata la solución con 4 g de carbonato sódico anhidro, se filtra y se evapora. Después de la expulsión del benceno, destilan en vacío a 54-61°C (0,2 mm de Hg) 319 g de acetal (3-venil-2,4-dioxaspiro(5,5)-undeceno-9), lo que corresponde a un rendimiento del 87% de la teoría.
- 20.

b) Adición de glicerina

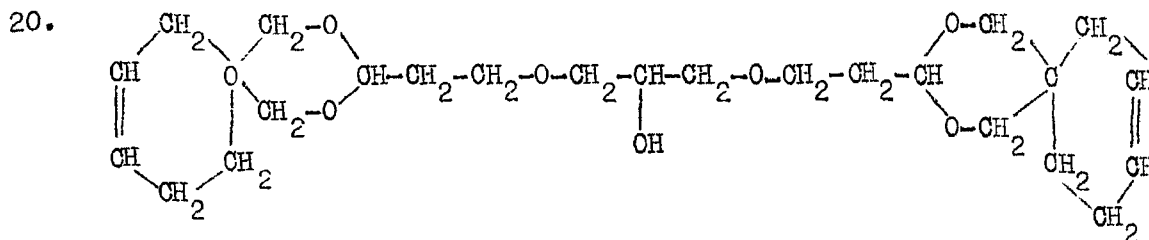
En un matraz provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo de goteo se deposita una

POOR
QUALITY



325021

- mezcla de 138 g de glicerina y 5 cc de eterato dietilico de fluoruro bórico y se la calienta a 120°C. En el curso de 2 horas se instilan 540 g del acetal que se ha descrito en a) (3-vinil-2,4-dioxaspiro(5.5)-undeceno-9) mientras se mantiene la temperatura a 120° C mediante ligera refrigeración. Se deja proseguir todavía la reacción durante unas 2 1/2 horas, a dicha temperatura, mientras se sigue el descenso del contenido hidroxílico tomando muestras que se acetilizan con anhídrido acético en piridina. Se disuelve el producto de la reacción, viscoso y de color pardo, en 1500 g de acetato de etilo, se arrastra el catalizador por lavado con 200 g de solución acuosa de sosa al 10%, se lava la solución hasta neutralidad con 200 g de solución de fosfato sódico primario (140 g/litro), se separa y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Después de eliminar el disolvente, quedan 766 g (= 94,5 % de la teoría) de un producto constituido principalmente por el diaducto que corresponde a la fórmula



325021



Análisis (después de 2 horas de secado a 80°/0,2 Torr)

Hallado: C 66,59% H 8,98%

Calculado: C 66,34% H 8,91%

5.

El contenido hidroxílico asciende a 2,35 equivalentes de OH por kg (en teoría: para el diaducto, 2,21 equivalentes de OH por kg; para el monoaducto, 7,35 equivalentes de OH por kg).

10.

c) Epoxidación.

Para la epoxidación puede emplearse directamente la solución del diaducto en acetato de etilo, lavada hasta neutralidad, que se ha descrito en b); o bien se disuelven 760 g del diaducto en 2300 g de acetato de etilo y se calienta a 45°C la solución obtenida. Se mantiene esta temperatura durante todo el tiempo de reacción, y en el curso de una hora, con refrigeración, se añade continuamente el equivalente de 255 g (= 20% de exceso) de ácido peracético al 100%, en forma de solución acuosa. En el ejemplo aquí expuesto se introdujeron 585 g de una solución acuosa de ácido peracético, con un contenido de 6,84 moles de ácido peracético por kg (= 51,9 %). Mediante adición simultánea de solución acuosa de sosa al 17,5% se ajusta



325021

a 5,0 el pH de la mezcla reaccional y se sigue el curso de la reacción por titulación yodimétrica del ácido peracético en las muestras que se toman. Según esto, al cabo de 1 1/2 horas el 86,5 % y al cabo de 4 horas el 91,2%

5. de la teoría en ácido peracético. En este momento se interrumpe la prueba.

- Para acabar, se enfría con hielo la mezcla reaccional y se neutraliza con 600 g de lejía sosa cáustica al 30% el ácido acético originado. Se separan las dos
10. fases en un embudo separador y se extraen todavía en un segundo embudo separador la fase acuosa y las lavazas. Luego se lava una vez con 100 g de solución de sosa 2-n, una vez con 50 g de solución acuosa al 10% de fosfato sódico primario y luego una vez más con 200 g de agua. Se seca la so-
15. lución sobre sulfato sódico anhidro, se la filtra y se la concentra en vacío. A 100°C y 0,1 Torr se separan, en el curso de 3 horas, las porciones de fácil volatilidad y se obtienen así 726 g (correspondientes al 89,3 % de la teoría) de resina amarilla y viscosa (= resina epóxida A) con 3,23
20. equivalentes de epóxido por kg (= 78,2% de la teoría). Esta resina está constituida principalmente por el diepóxido de la fórmula siguiente:



325021

EJEMPLO 2.

a) Acetal a base de acroleína y 1,1-bis-(oximetil)-6-metilciclohexeno-3

- 356 g de acroleína, 936 g de 1,1-bis(oxime-
5. til)-6-metilciclohexeno-3 y 5 cc de terato etílico de tri-
fluoruro bórico se mezclan con 2100 cc de benceno seco y,
en una instalación destiladora de circulación, se calientan
hasta que se han separado azeotrópicamente alrededor de 100
cc de agua, lo cual requiere unas 3 horas. Después del en-
10. frimiento, se lava la mezcla reaccional una vez con 50 cc
de una solución de sosa al 10% y una vez con 50 cc de solu-
ción de fosfato sódico primario (140 g/litro), se seca so-
bre sulfato sódico anhidro, se filtra y se concentra en el
evaporador giratorio. El residuo se destila en alto vacío
15. por medio de una columna Vigreux. La fracción principal del
acetal hierve a 67-68,5° C/0,3 Torr y tiene un índice de
refracción $n_D^{20} = 1,4920$. El rendimiento de 1006 g corres-
ponde al 86% del teórico.

20. Análisis : hallado: C 74,09% H 9,38 O 16,70
calculado: C 74,19% H 9,34 O 16,47

b) Adición de glicerina

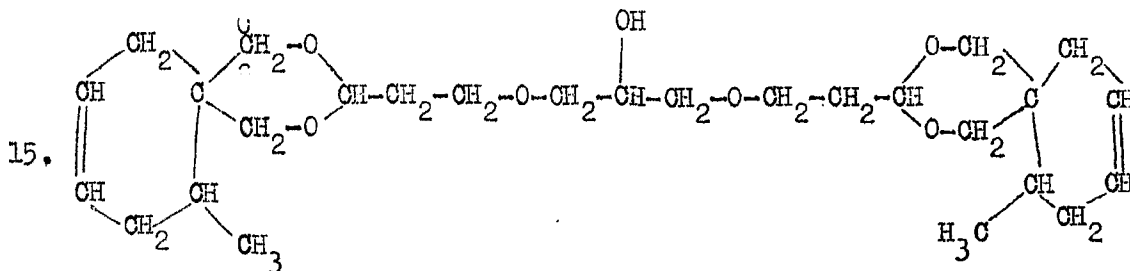
184 g de glicerina, 5,0 cc de terato etílico



325021

de fluoruro bórico y 776 g del acetal, descrito antes en a), a base de acroleína y 1,1-bis(oximetil)-6-metil-ciclohexeno-3 se tratan de la misma manera que en el ejemplo 1, b). Después de 6 1/2 horas de reacción en total, se acaba de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1, b), y se obtienen 912 g (= 95% de la teoría) de un producto rojizo y viscoso, con un contenido hidroxílico de 2,74 grupos de OH por kg y que está constituida en esencia por el diaducto de la fórmula siguiente:

10.



20.

c) Epoxidación

La epoxidación se efectúa de la misma manera que en el ejemplo 1, c). Se disuelven en 2700 g de acetato de etilo 907 g del diaducto descrito antes en b), se calienta hasta 45° y se hace reaccionar la solución con 800 g



325021

- de ácido peracético que contiene 5,67 moles de ácido peracético puro por kg (= 43,1 %). Esta cantidad corresponde a un exceso de 20% de ácido peracético. Después de un período de reacción de 7 horas a 45°C, se procede al acabado
5. y, después de eliminar los últimos residuos de disolvente (2 1/2 horas de calentamiento a 90°C / 1 mm de Hg), se obtienen 872 g (= 90,5 % de la teoría) de una resina amarilla, muy viscosa, con un contenido de epóxido de 2,52 equivalentes de epóxido por kg.
- 10.

EJEMPLO 3.

- La resina epóxida A preparada según el ejemplo 1, que se obtuvo por epoxidación con ácido peracético al 51,9 % y un período de post-reacción de cuatro horas a 45°C y
15. que presenta un contenido epoxídico de 3,23 equivalentes epoxídicos por kg, se mezcló con calentamiento, en muestras 1, 2 y 3, con 0,85, 1,0 y 1,1 equivalentes de anhídrido de ácido hexahidroftálico por 1 equivalente epoxídico, formando una masa homogénea, y se coló en tubos de aluminio silicados.
20. El endurecimiento se efectuó durante 2 horas a 120° y durante 14 horas a 140°C.

En otras muestras 4 y 5 se fundió por calentamiento resina epóxida A con 0,45 y 0,60 equivalentes de anhídrido ftálico por 1 equivalente epoxídico, se coló en

325021



tubos de aluminio y se endureció, primeramente durante 4 horas a 120°C, luego durante 14 horas a 150° C y por último durante 5 horas a 190°C.

Las propiedades de los cuerpos de moldeo en-

5. durescidos pueden verse en la tabla que sigue:

	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4	Prueba 5
10. Relación de equivalentes de grupos de anhídrido a equivalente de grupos de epóxido	0,85	1,0	1,1	0,45	0,60
Estabilidad de la forma en caliente, según Martens (DIN), en °C	107	112	113	112	110
Flexión, en mm ⁺⁾	10,0	11,4	10,2	13,1	11,9
15. Resistencia a la flexión (VSM), en kg/mm ²	13,2	15,0	13,1	15,5	15,1
Resistencia a la flexión por impacto (VSM), en cmkg/cm ²	13,5	14,8	10,0	10,7	10,0
Absorción de agua, 4 días a 20°C, en %	0,69	0,65	0,61	1,05	0,93

20.

⁺⁾ Flexión medida en mm en la prueba de flexión según VSM.

Dimensiones de las probetas: 60 x 10 x 4 mm.

Para comparar con la resina epóxida A de este invento según el ejemplo 1, se prepararon compuestos dic-

POOR
QUALITY



325021

póxi~~dos~~os simétricos por adición de 2 moles de 3-vinil-2,4-dioxaspiro(5,5)-undeceno-9- a l molde cada uno de los siguientes glicoles o polioles:

5. b) 1,2-propandiol
- c) 2,3-butandiol
- d) 1,3-butandiol
- e) polipropilenglicol de peso molecular medio 150
- f) trimetilolpropano

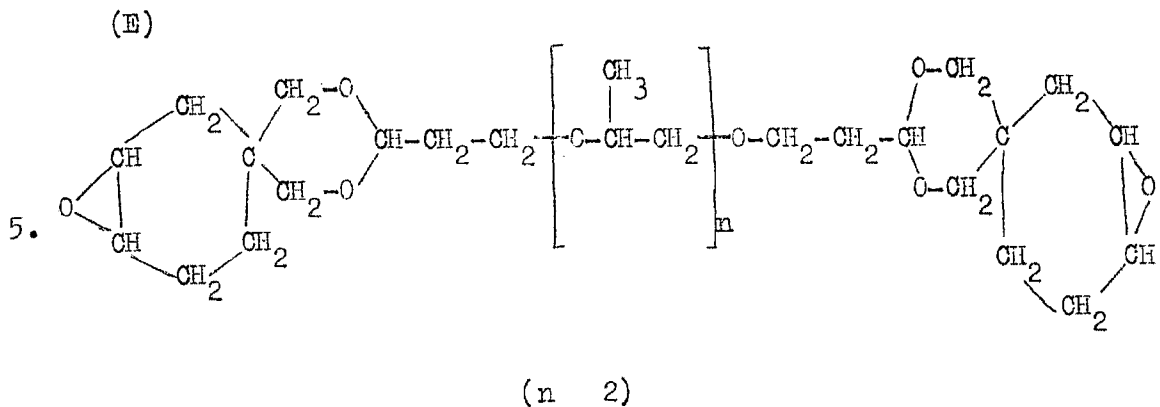
10.

y epoxidación consecutiva del diaducto obtenido, La adición del 3-vinil-2,4-dioxaspiro(5,5)-undeceno-9 al glicol o poliol se efectuó exactamente igual que se ha descrito en el ejemplo 1, en b), salvo que en lugar de la glicerina se empleó una cantidad equivalente de un poliol b) a f). La epoxidación del diaducto así obtenido se realizó en cada caso exactamente igual que se ha descrito en el ejemplo 1, en c).

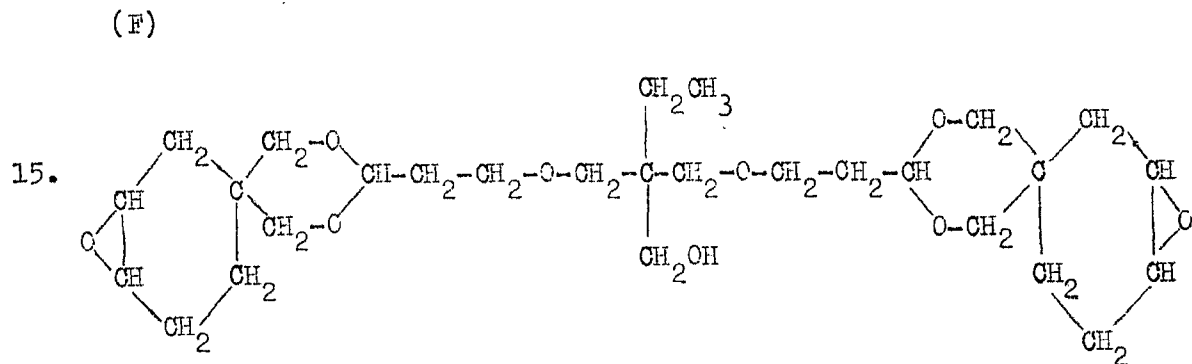
- 15.
20. De este modo se obtuvieron las resinas epóxi-
das (B) a (F) que siguen (las mayúsculas de referencia de estas resinas epóxi-
das corresponden a las minúsculas de referencia b) : a f) de los polioles reseñados antes de los que se derivan las respectivas resinas epóxi-
das):



325021



10.



A base de las resinas epoxidas (B) a (F) se prepararon muestras de resina colable 6 a 10, por mezcla con 1,0 equivalente de anhídrido hexahidróftálico por 1 equivalente de epóxido. Además, para asegurar una buen endurecimiento se añadieron a las muestras de resina colable con resinas epoxidas (B) a (E), que carecen de grupos hidróxi-

25.



325021

licos en la molécula, 60 g, por cada 1000 g de resina epóxida, de un acelerador provisto de grupos hidroxílicos, que se habia preparado por reacción de 8,2 g de sodio con 1000 g de 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano.

5. Las muestras de resina colable 6 a 10 se endurecieron uniformemente durante 4 horas a 120°C y 14 horas a 140°C. Con estas condiciones de endurecimiento se obtienen propiedades mecánicas óptimas en los cuerpos de moldeo.

10. Las propiedades de los cuerpos de moldeo endurecidos pueden verse en la tabla que sigue:

	Prueba 6	Prueba 7	Prueba 8	Prueba 9	Prueba 10
	Resina epóxida B	Resina epóxida C	Resi- na e- poxi- da D	Resina epoxi- da E	Resina epoxida F
15. Equivalentes de epóxido por kg	3,6	3,7	3,6	3,1	3,2
Relación de equivalente de grupos de anhídrido a equivalente de grupos de epóxido	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
20. g de acelerador/1000 g de resina epóxida	60	60	60	60	60
Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN) en °C	89	92	86	62	93



325021

	Flexión (VSM) en mm ⁴⁾	6,4	7,5	5,1	13,6	8,8
	Resistencia a la flexión (VSM) en kg/mm ²	11,6	10,2	10,8	10,9	13,6
5.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM) en cmkg/cm ²	11,8	8,2	9,7	15,5	6,6
	Absorción de H ₂ O (4 días a 20°C) en %	0,53	0,53	0,49	0,61	0,37

- 4) Flexión medida en mm en la prueba de flexión según VSM.
10. Dimensiones de las probetas: 60 x 10 x 4 mm.

15. Los ensayos de comparación demuestran que las muestras endurecidas que contienen las resinas epóxicas B a F manifiestan, en condiciones óptimas de endurecimiento, valores de ensayo más bajo que la resina epóxida A de este invento; en particular, presentan menor estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN).

20. EJEMPLO 4.

La resina epóxida preparada según el ejemplo 2, que se obtuvo por epoxidación con ácido peracético al 43,1 % y post-reacción durante 7 horas a 45°C y que presenta un contenido epoxídico de 2,52 equivalentes de epóxido por kg, se mezcló con calentamiento, en muestras 1, 2



325021

y 3, con 0,85, 1,0 y 1,1 equivalentes de anhídrido hexahidrotálico por 1 equivalente de epóxido, formando una masa homogénea, y se coló en tubos de aluminio siliconados. El endurecimiento se efectuó durante 2 horas a 120° y durante

5. 14 horas a 140°.

En otras muestras, 4 y 5, se fundió por calentamiento la resina epóxida según el ejemplo 2 con 0,45 y 0,60 equivalentes de anhídrido ftálico por 1 equivalente de epóxido, se coló en tubos de aluminio y se endureció,

10. primeramente durante 4 horas a 120°C, luego durante 14 horas a 150°C y por último durante 5 horas a 190°C.

Las propiedades de los cuerpos de moldeo endurecidos pueden verse en la tabla que sigue.



325021

	Prueba	1	2	3	4	5
		Anhídrido hexahidroftálico			Anhídrido ftálico	
5.	Relación de equivalente de grupos de anhídrido a equivalente de grupos de epóxido	0,85	1,0	1,1	0,45	0,60
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN) en °C	71	78	82	70	87
	Flexión ^{+) en mm}	3,8	3,7	4,0	3,5	3,2
10.	Resistencia a la flexión (VSM) en kg/mm ²	8,0	8,5	9,0	8,5	7,4
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM) en cmkg/cm ²	7,0	9,5	9,8	7,9	6,4
15.	Absorción de agua (4 días a 20°C) en %	0,47	0,45	0,45	0,59	0,60

<sup>+) Flexión medida en mm en el ensayo de flexión según VSM.
Dimensiones de las probetas: 60 x 10 x 4 mm.</sup>



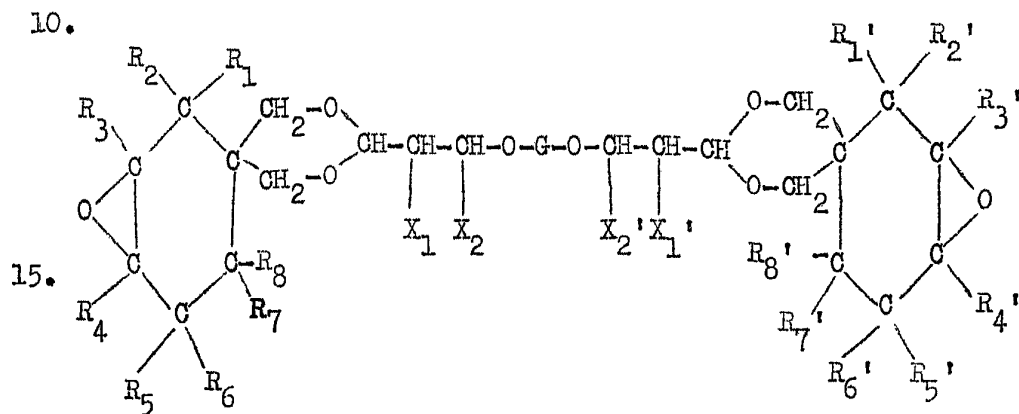
325021

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 N° 4587/65 del 2 de abril de 1965 y N° 1608/66 del 4 de febrero de 1966, existiendo en

5. ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la síntesis de nuevos compuestos diepóxidos, de la fórmula



20. en la que

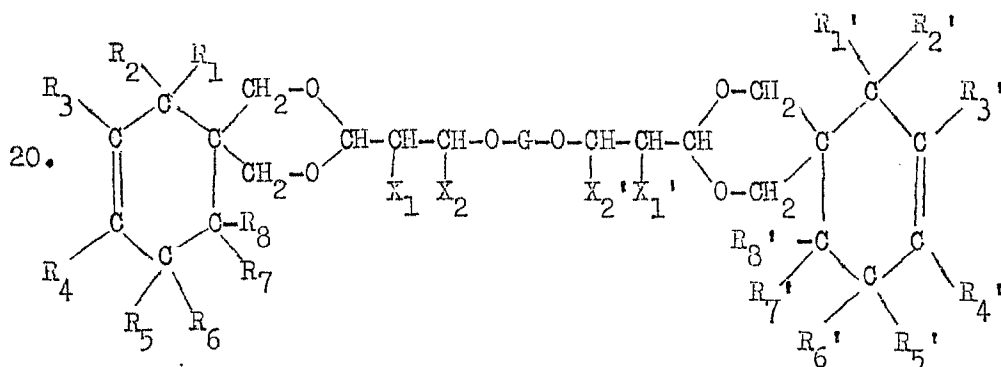
$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_1', R_2',$

$R_3', R_4', R_5', R_6', R_7' \text{ y } R_8'$.



325021

- representan substituyentes monovalentes como átomos de hálógeno, grupos alcoxi o radicales hidrocarburos alifáticos, y de preferencia radicales alquílicos inferiores con 1 a 4 átomos de carbono o bien átomos de hidrógeno, pudiendo también R_1 y R_5 , o R_1' y R_5' , juntos, significar un radical alquilénico, como un grupo metilénico,
- 5.
10. X_1 , X_1' , X_2 y X_2' representan cada uno átomos de hidrógeno o grupos metílicos y
- G significa el radical obtenido de la glicerina por desprendimiento de dos grupos hidroxílicos,
- 15.
- caracterizado por epoxidarse, en un compuesto de la fórmula





325021

3. Procedimiento para la síntesis de nuevos compuestos diepóxidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
5. descriptiva que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

p. a.

JAIME ISERN

7 ABR 1966

Firmado: LUIS REY PADILLA