

PATENTE DE INTRODUCCION

La A 8965-3p.

341876

Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION
DE DIGLICIDILÉSTERES DEL ACIDO HEXAHIDROFTÁLICO

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Es sabido que mediante endurecimiento de los compuestos poliepóxidos con endurecedores de amina o endurecedores de anhídridos de ácidos se obtienen materiales sintéticos y revestimientos que poseen buenas propiedades tecnológicas y que se destacan por

5.



- elevadas resistencias mecánicas, un elevado poder adhesivo y buenas propiedades de elasticidad. Como compuestos poliepóxidos se emplean principalmente glicidiléteres de fenoles aromáticos multivalentes, tales como el
5. 4,4'-dihidroxidi-fenil-dimetilmetano. Además se emplean aquellos compuestos de epóxido que se obtienen de aminas aromáticas, tal como por ejemplo la anilina o el 4,4'-dimetilaminodifenilmetano y la epiclorohidrina. Como endurecedores de amina se conocen las poliaminas alifáticas, tales como la etilendiamina, la dietilentriamina y los homologos superiores, además las diaminas aromáticas, tales como en 4,4'-diamino-difenilmetano, las poliamidaminas, por ejemplo de ácidos grasos oligomerizados y etilendiamina. Los endurecedores del tipo de anhidrido de ácido, que se emplean en la práctica, son por ejemplo el anhídrido ftálico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido hexahidroftálico, el anhídrido hexaclo-roendometilentetrahidroftálico y otros.
- 10.
- 15.
20. También se conoce emplear como compuestos epóxidos los productos de epoxidación de compuestos poliinsaturados, tales como por ejemplo el butadieno, el vinilciclohexeno, el dicitlopentadieno y otros, que en caso dado contienen además otros grupos funcionales, tales como por ejemplo radicales éster o acetal.
25. Los compuestos poliepóxidos a base de bisfenoles y de aminas aromáticas tienen la desventaja de que no son suficientemente resistentes a los agentes atmosféricos. Por la influencia de la intemperie se produce una alteración del material sintético desde su superficie que conduce a la puesta en libertad de los materia-
- 30.



- les minerales de relleno empleados en la mayoría de los casos, tales como harina de cuarzo, harina de esquistos, creta y otros. Los fenómenos de disgregación van acompañados de un amarilleamiento más o menos fuerte del aglutinante. El amarilleamiento es especialmente apreciable y perturbador cuando los materiales transparentes, que no contienen materias de relleno, se exponen a la luz del sol o cuando como materias de relleno se emplean pigmentos blancos o bien muy claros. Otra desventaja es su insuficiente resistencia a las corrientes de fuga eléctricas. Los aisladores de alta tensión que se componen de resinas epóxicas de bisfenol o de amina y materiales de relleno minerales muestran profundos surcos debidos a las corrientes de fuga y que contienen residuos conductores cuando por ensuciamiento de la superficie se ha llegado a la formación de corrientes de fuga. De la clase de los compuestos epóxido preparados por epoxidación de varios compuestos insaturados muestran muchos representantes un comportamiento superior con respecto a la estabilidad contra los agentes atmosféricos amarilleamiento y resistencia a las corrientes de fuga de sus productos de endurecimiento con anhídridos de ácido en comparación con las resinas de bisfenol y de amina, pero esta clase de compuestos epóxido tienen dos desventajas fundamentales. No reaccionan o solo en forma extremadamente lenta con las poliaminas a temperaturas normales. Por esta razón quedan descartados para todas las aplicaciones en las cuales no es posible una alimentación de calor para la realización del endurecimiento. La segunda desventaja consis-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



341876

te en la pequeña resistencia mecánica de los compuestos epóxido endurecidos bajo calor en la mayoría de los casos con anhídridos de ácidos en comparación con los compuestos epóxido de bisfenol. Finalmente es de mencionar aún que para su preparación se ha de emplear en la mayoría de los casos ácido peracético o por lo menos compuestos de peróxido similarmente peligrosos.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener resinas de epóxido considerablemente mejoradas, especialmente resistentes a los agentes atmosféricos, sólidas a la luz y a las corrientes de fuga si se hace reaccionar un glicidiléster de un ácido carboxílico hidroaromático mono- o multibásico con un endurecedor, en caso dado en presencia de un acelerador del endurecimiento, empleando para ello aquellos glicidilésteres que se obtienen mediante reacción de ácidos carboxílicos hidroaromáticos mono- o multibásicos con epiclorohidrina en presencia de sales de sulfonio y/o tioésteres como catalizadores, y liberación del ácido clorhídrico de los 3-halógeno-2-hidroxiésteres obtenidos mediante un tratamiento en una o dos veces con hidróxido alcalino, efectuándose el primer tratamiento en presencia de epiclorohidrina en exceso y de las sales de sulfonio o bien del tioéster.

Los glicidilésteres, a emplear, según la presente invención, de los ácidos carboxílicos hidroaromáticos mono- o multibásicos pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de ácidos carboxílicos hidroaromáticos bi- o multibásicos o sus productos de sustitución alquílicos o halogenados con epiclorohidrina en presencia de



341876

sales de sulfonio y/o tioésteres a temperaturas de 30 hasta 90°C, eliminación de la epíclorohidrina en exceso y disociación de ácido clorhídrico en presencia de catalizadores sulfurosos mediante tratamiento en una o dos veces con hidróxido alcalino, efectuándose el primer tratamiento alcalino antes de retirar la epíclorohidrina en exceso. En este procedimiento de preparación es esencial que el agua que se forma en la segunda disociación de ácido clorhídrico se separe por destilación azeotrópicamente con un disolvente inerte no miscible con agua, tal como por ejemplo benceno o cloruro metilénico.

5.

10.

15.

Ejemplos de los glicidilésteres que se obtienen según el procedimiento arriba descrito y que se pueden emplear de acuerdo con la presente invención son los glicidilésteres de los siguientes ácidos mono- y polícarboxílicos.

20.

25.

El ácido hexahidrobenczoico, el ácido hexahidro-orto-, -iso- y-tereftálico, el ácido hexahidrotremelítico, el ácido hexahidropiromelítico, el ácido di-, tri- y tetracarboxílicos de la decahidronaftalina, el ácido tetrahidroftálico, el ácido canfórico, además los productos de sustitución alquílicos y halogenados de ácidos carboxílicos hidroaromáticos, tales como, por ejemplo, el ácido metilhexahidroftálico, el ácido hexa-cloendometilentetrahidroftálico.

30.

Ejemplos de las sales de sulfonio y/o tioésteres mencionados como catalizadores son: el sulfuro dietílico, el sulfuro β -hidroxietil-etílico, el tiodiglicol, el sulfuro benciletílico, el yoduro de trimetilsulfonio, el yoduro de 2,3-epoxipropilmetiletilsulfonio.



Las cantidades de dichos aditivos ascienden a 0,01 hasta 5% en peso, referido al ácido carboxílico hidroaromático empleado. Preferentemente se emplean de 0,01 hasta 0,1 moles del compuesto sulfuroso por mol de carboxilo.

5.

Como endurecedor para los glicidilésteres de los ácidos carboxílicos hidroaromáticos se pueden emplear todos los endurecedores conocidos para los compuestos de epóxido. Las ventajas descritas de la resistencia a los agentes atmosféricos, solidez a la luz y resistencia a las corrientes de fuga se obtienen sin embargo solo en escala total si como endurecedor de anhídrido de ácido se emplean anhídridos carboxílicos hidroaromáticos multibásicos o sus productos de sustitución alquílicos o halogenados o como endurecedor amino las poliaminas alifáticas o hidroaromáticas,

10.

15.

Como ejemplos sean mencionados:

El anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido hexahidroftálico, el anhídrido metilhexahidroftálico, el anhídrido metilendometilentetrahidroftálico, el anhídrido hexacloroendometilentetrahidroftálico, la etilendiamina, la dietilentriamina, la tristilentetramina, los productos de condensación de etilendiamina y ω, ω' dihalogenodialquiléteres, diaminodieciclohexilmetano, los productos de condensación de ácidos grasos oligomerizados, poliinsaturados y la etilendiamina.

20.

25.

La proporción cuantitativa entre el compuesto epóxido y endurecedor se selecciona convenientemente de manera que por 1 equivalente de epóxido en peso correspondan de 0,6 hasta 1,3 equivalentes de anhídrido en

30.



peso, preferentemente de 0,8 hasta 1,0 o bien de 0,6 hasta 1,3 equivalentes de NH en peso, preferentemente de 0,8 hasta 1,1.

- Naturalmente también es posible emplear como
5. endurecedores las mezclas de los anhídridos de ácido o bien las mezclas de las poliaminas entre sí. Asimismo se pueden emplear mezclas de glicidilésteres de ácidos carboxílicos hidroaromáticos. Por ejemplo los glicidilésteres, de los ácidos monocarboxílicos con poliaminas
10. no dan productos endurecedores y con anhídridos de ácidos solamente productos endurecedores con propiedades mecánicas insuficientes. Por el contrario forman las mezclas de glicidilésteres de ácidos carboxílicos hidroaromáticos mono- o multibásicos en la reacción con los
15. mencionados productos endurecedores unos productos de reacción con buenas propiedades mecánicas. El empleo simultáneo de monoglicidilésteres es algunas veces ventajoso desde el punto de vista de elaboración, por ejemplo para lograr una viscosidad más reducida.
20. Como acelerador del endurecimiento para la reacción con endurecedores de anhídrido de ácido se pueden emplear aminas terciarias, por ejemplo la dimetilbencilamina, en una cantidad de 0 hasta 3%.
25. Por lo general se realiza el procedimiento de la presente invención mezclando el glicidiléster de los ácidos carboxílicos hidroaromáticos mono- o multibásicos con el agente endurecedor en la proporción indicada en caso dado bajo adición de un acelerador del endurecimiento en la cantidad indicada y en caso dado bajo adición
30. de ulteriores materiales manteniéndolo durante 5 minutos



5. hasta 1 hora a temperaturas entre 20 y 80°C. El material se puede entonces, por ejemplo, verter en un molde, mantener a temperaturas entre 20 y 150°C hasta endurecer y después de retirar el molde seguir endureciendo aún durante unas 3 hasta 24 horas a temperaturas entre 80 y 150°C.

10. Los productos de reacción obtenidos según el procedimiento acabado de describir de glicidilésteres de ácidos carboxílicos hidroaromáticos y anhídridos de ácido carboxílico hidroaromático multibásico o de poliaminas alifáticas o cicloalifáticas representan unos materiales con buenas propiedades mecánicas y eléctricas, que son especialmente estables a los agentes atmosféricos, sólidos a la luz y resistentes a las corrientes de fuga.

15. Según la selección de las condiciones externas bajo las cuales se efectúa generalmente la reacción denominada como endurecimiento, se obtienen cuerpos conformados, capas o revestimientos. Vertiendo por ejemplo la mezcla de compuesto epóxico y endurecedor (anhídrido o poliamina) en moldes provistos en caso dado de agentes de separación y dejando endurecer la mezcla a temperatura normal o más elevada, se obtienen cuerpos conformados claros y transparentes.

20. A la mezcla de resina de epóxido/endurecedor se le pueden agregar antes del endurecimiento materias de relleno, pigmentos, colorantes, materiales de refuerzo o reblandecedores, así como mezclas de los aditivos arriba mencionados para influenciar así las propiedades de los cuerpos conformados. Los cuerpos conformados pue-

30.



den contener además incorporados o insertados, otros materiales importantes para su función, tales como piezas de metal como componente conductor de corriente o de tensión.

5. La mezcla de resina epóxido/endurecedor que en caso dado contiene disolventes, pigmentos, colorantes y materias de relleno obtenida se puede aplicar sobre las bases a proteger, por ejemplo mediante espátula, brocha, inmersión o pulverizado y hacer transcurrir a continuación el endurecimiento a temperatura normal o más elevada. Se obtienen de esta manera unos recubrimientos o revestimientos sólidos a la luz, estables a los á los agentes atmosféricos y resistentes a las corrientes de fuga.
10. Ejemplo 1.
200 g de hexahidroftalato de diglicidilo se mezclan con 160 g de anhídrido hexahidroftálico como endurecedor, 3,6 g de dimetilbencilamina como acelerador del endurecimiento, 620 g de harina de cuarzo como materia de relleno y 60 g de dióxido de titanio como pigmento y se calienta a 60°C. A esta temperatura se agita bien la masa con un agitador y para evitar burbujas se evacua en vacío.
15. La masa de resina de colada así preparada se vierte para la fabricación de un aislador de suspensión de nervaduras en un molde metálico tratado con un agente separador y calentado a 150°C. Después de 3 minutos se desmoldea la pieza colada y se termina de endurecer fuera del molde a 120°C durante 15 horas. El aislador muestra buenas propiedades mecánicas especialmente resis-
- 20.
- 25.
- 30.



1969

341876

- tentes a los golpes y a las sacudidas y resistente a las fuerzas de ruptura. Con una altura de construcción seleccionada de 130 mm es adecuado para una tensión de servicio de 10 kV y al ser comprobado en un campo de alta tensión muestra una tensión de ruptura de 70 - 80 kV. Dotando la superficie del aislador con una capa de materia extraña conductora de hollín o grafito, tal y como sucede al poner en uso práctico estos aisladores, se forman al aplicar alta tensión vías de tensión de fuga sobre la superficie del aislador que después de poco tiempo conducen a una eliminación de la capa extraña conductora sin que se dañe la superficie del aislador. Después de este quemado libre automático muestra la tensión de ruptura de 70 - 80 kV.
- 5.
- 10.
15. Si se prepara un segundo aislador en el mismo molde empleando el mismo modo de operar como arriba descrito utilizando una cantidad correspondiente de la masa de resina de colada arriba descrita con excepción de que en lugar de 200 g de hexahidroftalato diglicídico como compuesto epóxido se emplean 238 g de un diglicidiléter preparado partiendo de 4,4'-dioxi-difenil-dimetilmetano y de epiclorohidrina con un equivalente en peso de epóxido de 190, una viscosidad de 25.000 centipoises y un contenido en cloro de 0,7%, muestra el aislador obtenido en el mismo ensayo en el campo de alta tensión una ruptura inicial de 70 - 80kV, pero las corrientes de fuga producidas por el hollin o el grafito forman profundas grietas en el aislador y no se logra volver a obtener ni aproximadamente la tensión de ruptura inicial, ya que tensiones considerablemente infe-
- 20.
- 25.
- 30.

341876



riores conducen a corrientes de fuga en las ranuras quemadas y que continúe el quemado.

Ejemplo 2.

5. 100 g de 4-metilhexahidroftalato de diglicidilo con un peso equivalente en epóxido de 170, una viscosidad de 440 centipoises y un contenido en cloro del 0,9% se agitan con 24 g de una poliamina, obtenida de 4,4'-diclorodibutyléter y etilendiamina en exceso (según la solución de patente alemana DAS 1,102.391) con un equivalente en NH en peso de 41, a una mezcla homogénea. Se obtiene una laca libre de disolvente, secada al aire, que o bien en la forma presente o después de agregar ésteres y/o aromatos como disolvente y/o pigmentos se puede aplicar sobre las bases más distintas. Una aplicación sobre
10. una placa de cristal endurece en 24 horas a temperatura ambiente en 4 horas a 60°C a una película de laca dura, elástica y resistente a los arañazos. Después de exponer a la luz en un aparato de ensayo de xenon no muestra decoloración alguna.
15. Preparando de una laca de composición análoga, en la que en lugar de 100 g de 4-metilhexahidroftalato de diglicidilo se emplean 112 g de un diglicidiléter obtenido de 4,4'-dioxidifenildimetilmetano y epíclorohidrina, y un equivalente de epóxido en peso de 190,
20. una viscosidad de 25.000 centipoises y un contenido en Cl de 0,7%, una película sobre una placa de cristal, muestra ésta después de 44 horas de exposición a la luz en el aparato de ensayo de xenon un claro amarilleamiento.
- 25.

341876



E. 1969

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de introducción por 10 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIGLICIDILESTERES DEL ACIDO HEXAHIDROFTALICO", caracterizándose por lo siguiente:..
- 10.

1ª.- Procedimiento para la obtención de diglicidilésteres del ácido hexahidroftálico, susceptibles de emplearse para la producción de resinas epóxicas, estables a los agentes atmosféricos, sólidas a la luz y resistentes a las corrientes de fuga, mediante reacción de los mismos con un agente endurecedor, en caso dado en presencia de un acelerador del endurecimiento, caracterizado porque en una primera etapa, se hace reaccionar a temperaturas comprendidas entre 30 y 90°C, un ácido hidroaromático mono- ó multibásico o sus productos de sustitución alquílicos o halogenados, con epíclorhidrina, en presencia de sales de sulfonio ó tioéteres como catalizadores y, en una segunda etapa, se elimina la epíclorhidrina en exceso y se disocia el ácido clorhídrico de los ésteres de 3-halógeno-2-hidroxí resultantes, mediante tratamiento, en una o dos veces, con un hidróxido alcalino, efectuándose el primer tratamiento en presencia de la mencionada epíclorhidrina en exceso y de las citadas sales de sulfonio y/o

15.

20.

25.

30.



tioésteres.

341876

2ª.- "Procedimiento para la obtención de diglicidilésteres del ácido hexahidroftálico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 ENE 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AG LEONBERG

A. GONZALEZ ACEBO Y MODEY
D. D. Encargado: F. Hernández Ruiz