



Cas 6369/E

363,022

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>D</u>

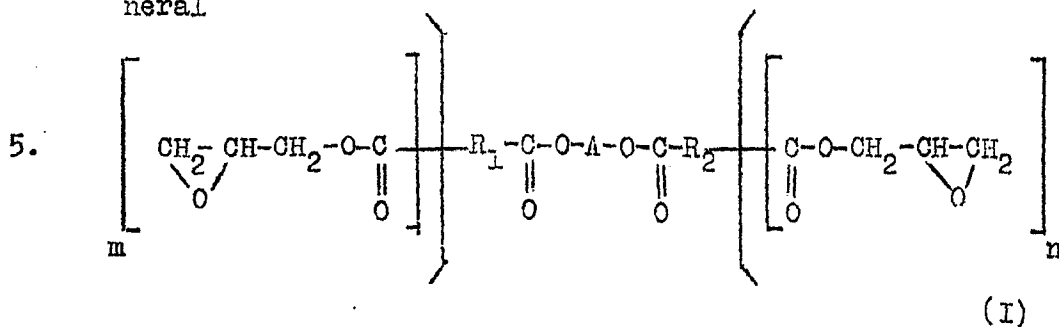
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES POLIGLICIDILICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BALE (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos ésteres poliglicidílicos de cadena larga, que contienen radicales de ácidos alifáticos o cicloalifáticos y tienen la fórmula general



en la que

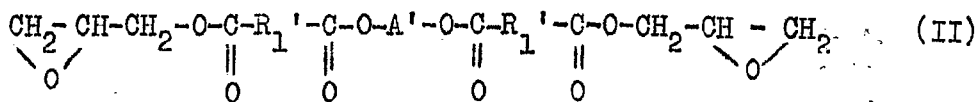
POOR  
QUALITY



- $R_1$  y  $R_2$  independientemente uno de otro, significa un radical, obtenido por separación de los grupos carboxílicos, de un ácido policarboxílico alifático o cicloalifático con 2 a 4 grupos carboxílicos;
5. A representa el radical de un polialquilenglicol de peso molecular medio 200 a lo menos, obtenido por separación de ambos grupos hidroxílicos;
- y
10.  $m$  y  $n$  significan números enteros por valor de 1 a lo menos y 3 a lo sumo, preferentemente 1 ó 2.

- Entre los ésteres poliglicidílicos de la fórmula (I) acordados con este invento, los de más fácil separación son los compuestos simétricos en los que  $R_1 = R_2$  y  $m = n$ .
15. Además, los ésteres poliglicidílicos de esta índole en los que  $R_1$  y  $R_2$  significan el radical de un ácido policarboxílico cicloalifático mononuclear o de un ácido policarboxílico alifático con 2 ó 3 grupos carboxílicos y en los que el radical A se deriva de un polialquilenglicol estructurado a base de unidades alquilenglicólicas con 2 a
20. 6 átomos de carbono, se distinguen, no sólo por fácil asequibilidad, sino también por propiedades técnicas particularmente valiosas.

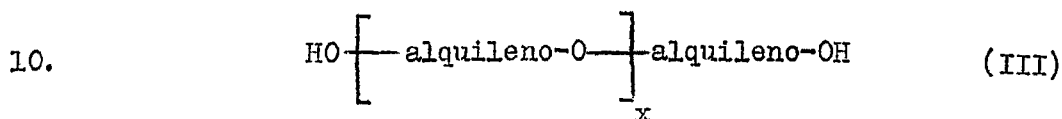
- Se prefieren en especial los ésteres diglicidílicos simétricos de la fórmula
- 25.



en la que

5.  $\text{R}'_1$  significa un radical ciclohexilénico o ciclohexenilénico, insustituído o sustituido por alquilo, y

$\text{A}'$  significa el radical, obtenido por separación de ambos grupos hidroxílicos, de un polialquilenglicol de la fórmula



donde

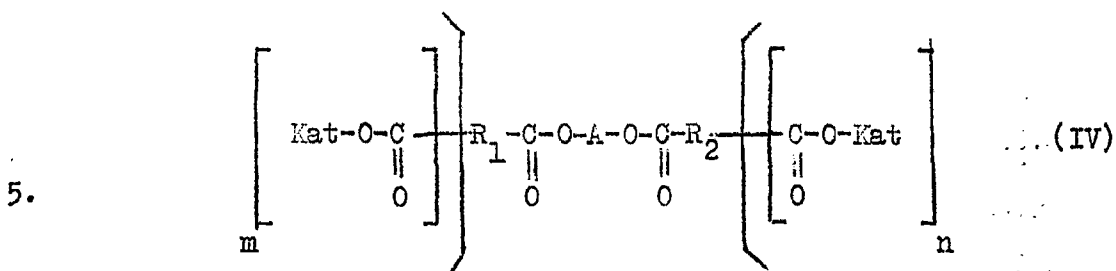
"alquileno" es un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de carbono y la cifra

15.  $x$  está elegida de modo que el peso molecular medio del polialquilenglicol sea de 200 a lo menos y preferentemente de 250 a 2500.

20. Los ésteres poliglicídílicos de este invento son por lo general líquidos a la temperatura ambiente. Los compuestos derivados de polialquilenglicoles con sillares glicólicos más altos, como por ejemplo el polihexandiol, son en su mayoría sólidos y cristalinos.



Los nuevos ésteres poliglicidílicos de la fórmula (I) pueden prepararse haciendo reaccionar un éster parcial de la fórmula



donde

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{A}$ ,  $m$  y  $n$  tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y

"Kat" significa un catión (de preferencia, hidrógeno o metal alcalino),

10.

de manera ya conocida, en una etapa o en varias etapas, con una epihalogenhidrina o beta-metilepihalogenhidrina, desdoblándose "Kat-Hal" (donde "Hal" significa el átomo de halógeno de la epihalogenhidrina o respectivamente beta-metil

15.

epihalogenhidrina). Se puede proceder, por ejemplo, llevando a reacción sales alcalinas de los ésteres parciales (como, por ejemplo, la sal disódica del semiéster a base de 1 mol de un polipropilenglicol de peso molecular 425 y 2 moles de anhídrido hexahidroftálico), a temperatura

20.

elevada, con un exceso de la epihalogenhidrina o beta-metilepihalogenhidrina (como epiclorohidrina o beta-metilepiclorohidrina), filtrando para separar la sal inorgánica



precipitada y destilando la epiclrohidrina sobrante.

- Se puede además hacer reaccionar en una sola etapa el éster parcial, en forma del ácido libre, con un exceso de la epihalogenhidrina (o sea, por lo general, en cantidad de más de 2 moles por cada grupo carboxílico libre), en presencia de catalizadores apropiados (como, por ejemplo, aminas terciarias, sales amónicas cuaternarias o resinas cambiadoras de iones), para formar el éster glicidílico.
5. En esta reacción se forma primeramente, con adición de la epihalogenhidrina a los grupos carboxílicos libres del semiéster, el respectivo éster halogenhidrínico. La epihalogenhidrina sobrante disocia luego de los grupos de éster halogenhidrínico haluro de hidrógeno, con formación de grupos de éster glicidílico y una cantidad equivalente de glicerinodihalogenhidrina. Esta última se destila junto con epihalogenhidrina una vez terminada la reacción y, por tratamiento con álcalis fuertes, se la puede regenerar convirtiéndola en epihalogenhidrina. Un procedimiento catalítico así, en una sola etapa, es, por ejemplo, el que se describe en la patente alemana 1 165 030. El procedimiento tiene la desventaja de suministrar productos relativamente impuros, los cuales a causa de proporciones mayores de ésteres halogenhidrínicos, presentan un contenido relativamente bajo de oxígeno epóxido y un contenido alto de halógeno o, respectivamente, cloro.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



De preferencia, los nuevos ésteres glicídicos de la fórmula (I) acordes con este invento se preparan haciendo reaccionar una epihalogenhidrina (preferentemente, epiclorohidrina) en presencia de un catalizador (como, de preferencia, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria) con un éster parcial de la fórmula (IV) y tratando con agentes disociadores de haluro de hidrógeno el producto resultante, provisto de grupos halogenhidrónicos.

5. En calidad de catalizadores para la adición de epiclorohidrina son aptas sobre todo:

- las aminas terciarias, como

la trietilamina,

la tri-n-propilamina,

15. la bencildimetilamina,

la N,N'-dimetilanilina y

la trietanolamina;

- las bases amónicas cuaternarias, como

el hidróxido de benciltrimetilamonio;

20. - las sales amónicas cuaternarias, como

el cloruro de tetrametilamonio,

el cloruro de tetraetilamonio,

el cloruro de benciltrimetilamonio,

el acetato de benciltrimetilamonio y



- el cloruro de metiltrietilamonio;
  - las resinas cambiadoras de iones con grupos amínicos terciarios o cuaternarios; y
  - las sales de trialquilhidrazonio,
5. como el yoduro de trimetilhidrazonio.

En calidad de catalizadores son aptos también los tioéteres de peso molecular bajo y las sales de sulfonio, o respectivamente los compuestos que pueden transformarse con las epihalogenhidrinas en tioéteres o compuestos de sulfonio, como el sulfuro de hidrógeno, el sulfuro sódico o los mercaptanos.

10.

A título de tioéteres o sales de sulfonio de esta índole cabe señalar:

- el sulfuro de dietilo,
- 15. el sulfuro de beta-hidroxietiletilo,
- el sulfuro de beta-hidroxipropiletilo,
- el sulfuro de omega-hidroxi-tetrametilenetilo,
- el tiodiglicol,
- el éter mono-beta-cianoetiltioglicólico,
- 20. el sulfuro de dibencilo,
- el sulfuro de benciletilo,
- el sulfuro de bencilbutilo,
- el yoduro de trimetilsulfonio,
- el cloruro de tris-(beta-hidroxietil)-sulfonio,



el bromuro de dibencilmetilsulfonio,  
el yoduro de 2,3-epoxipropilmetiletilsulfonio,  
el sulfuro de dodecilmetilo y  
el ditiano.

5. Para la deshidrohalogenación se emplean normalmente álcalis fuertes, como hidróxido sódico anhidro o lejía acuosa de sosa cáustica; pero pueden emplearse también otros reactivos alcalinos, como el hidróxido potásico, el hidróxido bórico, el hidróxido cálcico, el carbonato sódico o el carbonato potásico.

10. La deshidrohalogenación, a su vez, puede efectuarse en varias etapas. En tal caso se trata primeramente a temperatura elevada con hidróxido sódico o potásico, sólido y después de destilar la epihalogenhidrina sobrante se calienta en un disolvente inerte con un exceso de solución concentrada de hidróxido alcalino (por ejemplo, lejía de sosa cáustica al 50 %), tal como está descrito en la patente alemana 1 211 177.

20. En calidad de epihalogenhidrinas entran en cuenta la epibromohidrina y, sobre todo, la epiclorohidrina. Se logran buenos rendimientos cuando se emplea un exceso de epiclorohidrina, y de preferencia 5 a 40 moles de epiclorohidrina por cada grupo carboxílico. Durante la primera reacción, antes de la adición del álcali, se produce ya



una epoxidación parcial del éster bis-clorohidrírico del éster parcial (IV). La epiclorohidrina, que actúa de aceptor de cloruro de hidrógeno, se convierte entonces parcialmente en glicerinodichlorohidrina. Esta se regenera a epiclorohidrina al tratarla con álcali.

5.

Con esta variante preferida del procedimiento, aquí descrita, pueden obtenerse excelentes resultados, sobre todo en la glicidilación según este invento de los productos de condensación a base de 2 moles de un anhídrido polycarboxílico alifático o cicloalifático y 1 mol de un polialquilenglicol de cadena larga. El método operatorio desarrollado para este nuevo grupo de ésteres glicidílicos flexibilizantes es interesante también en el aspecto económico, porque se puede actuar en forma muy concentrada (soluciones de 38 a 50 % de compuesto glicidílico en la epiclorohidrina) y los rendimientos son por lo general buenos, es decir, se hallan entre el 93 % y el 99 % de la teoría. El contenido de epóxido de los productos técnicos se halla entonces normalmente entre 93 y 100 % del teórico, y el contenido de cloro, entre 0 y 1,2 %.

10.

15.

20.

En la literatura de patentes (véanse la patente británica 884 033 y las patentes alemanas 1 165 030 y 1 168 907) están ya descritos procedimientos para la preparación de ésteres poliglicidílicos de ésteres parciales a partir de 1 mol de un polialcohol o glicol de peso mole-

25.



- cular bajo (peso molecular de 150 aproximadamente, a lo sumo), como el etilenglicol, el dietilenglicol o el trietilenglicol, y  $n$  o respectivamente 2 moles de un anhídrido de ácido dicarboxílico, como el anhídrido ftálico.
5. Los ésteres parciales pueden prepararse por separado en una sola etapa y luego transformarse con epiclorohidrina en los ésteres poliglicídílicos (véase la patente alemana 1 165 030), o bien se originan in situ en la glicidilación haciendo reaccionar una mezcla de epiclorohidrina,
10. anhídrido dicarboxílico y polialcohol o respectivamente poliglicol. Estos procedimientos conocidos emplean cambiadores de iones como catalizadores de la adición, lo mismo que un exceso muy grande de epiclorohidrina (las soluciones contienen únicamente 3,5 a 6,9 % en peso de ácido éster carboxílico en la epiclorohidrina), y por lo tanto
15. estos procedimientos son menos interesantes económicamente a causa de las pérdidas de epiclorohidrina, que no pueden evitarse nunca. Los productos brutos industriales que se obtienen por los procedimientos conocidos presentan contenidos elevados de cloro (3 a 10 %), por lo cual no entran en cuenta para muchas aplicaciones técnicas a causa de las propiedades de corrosión.
- 20.

Los ésteres parciales de la fórmula (IV) empleados como compuestos de partida pueden prepararse, por ejemplo,

25. por procedimientos conocidos, mediante reacción de 2 moles



de un anhídrido policarboxílico, alifático o cicloalifático, con 1 mol de un polialquilenglicol de la fórmula



donde el símbolo

5. A tiene el mismo significado que en la fórmula (I),

polialquilenglicol que tiene un peso molecular medio de 200 a lo menos, y preferentemente de 250 a 2500.

10. En calidad de anhídridos policarboxílicos alifáticos apropiados cabe mencionar:

- el anhídrido succínico,
- el anhídrido dodecenilsuccínico,
- el polianhídrido adípico,
- el polianhídrido sebácico;
- 15. el anhídrido 4-carboxibutan-1,2-dicarboxílico,
- el anhídrido maleico y

los aductos de anhídrido maleico a hidrocarburos alifáticos insaturados, como

- el dipenteno o
- 20. el tetrapropileno.

En calidad de anhídridos policarboxílicos cicloalifáticos son aptos, por ejemplo:

- el anhídrido hexahidroftálico,



- el anhídrido 4-metil-hexahidroftálico,  
el anhídrido delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,  
el anhídrido 4-metil-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico
5. y las mezclas de isómeros, obtenidas por isomerización de anhídrido tetrahidroftálico en presencia de catalizadores apropiados, como el paladio o el rutenio metálicos (véase la patente norteamericana 2 764 597), que contienen como componentes principales
10. anhídrido 4-metil-delta<sup>3</sup>-tetrahidroftálico,  
anhídrido 4-metil-delta<sup>1</sup>-tetrahidroftálico y  
anhídrido 4-metil-delta<sup>2</sup>-tetrahidroftálico;
- y además los aductos cíclicos 1:1 de anhídrido maleico a compuestos, como
15. el ciclopentadieno ( = anhídrido de nadio),  
el metilciclopentadieno ( = anhídrido de metil-nadio),  
el hexaclorociclopentadieno ( = anhídrido de clorendic), y
- los ácidos grasos insaturados, naturales o isomerizados, como
20. el ácido oleico,  
el ácido graso de aceite de linaza ( =ADMERGINATE ACID),  
el antraceno,  
el beta-nafteno,  
etcétera.
25. En calidad de polialquilenglicoles de la fórmula



(v) entran en cuenta sobre todo los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles y polihexandioles que presentan un peso molecular medio de 200 a lo menos y de preferencia pesos moleculares de 250 aproximadamente a 2500 aproximadamente.

5.

Los nuevos ésteres poliglicídicos de la fórmula (I) acordes con este invento reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos epóxidos y por lo tanto se pueden reticular o endurecer por adición de tales endurecedores, de manera análoga a la de otros compuestos epóxidos y resinas epóxidas polifuncionales. Como catalizadores de este tipo entran en cuenta compuestos básicos o ácidos.

10.

Las propiedades de endurecimiento de los ésteres poliglicídicos (I) pueden variar en dependencia del índice de acidez del ácido policarboxílico incorporado. Los derivados de ácidos dicarboxílicos fuertes (índice de  $p_K$  menor de 4) se endurecen por lo general con los endurecedores amínicos ya en frío, mientras que los derivados de ácidos policarboxílicos más débiles sólo son endurecibles por lo general en caliente.

15.

20.

En calidad de endurecedores cabe mencionar, por ejemplo:

- aminas o amidas, como las aminas alifáticas y aromáticas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo:



- la monoetanolamina,
- la etilendiamina,
- la hexametilendiamina,
- la trimetilhexametilendiamina,
- 5. la dietilentriamina,
- la trietilentetramina,
- la tetraetilenpentamina,
- la N,N-dimetilpropilendiamina-1,3,
- la N,N-dietilpropilendiamina-1,3,
- 10. el 2,2-bis-(4'-aminociclohexil)-propano,
- la 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexilamina  
("isoforondiamina");
- las bases Mannich, como  
el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;
- 15. - la m-fenilendiamina,  
la p-fenilendiamina,  
el bis-(4-aminofenil)-metano,  
la bis(4-aminofenil)-sulfona y  
la m-xililendiamina;
- 20. - los aductos de acrilonitrilo o mono epóxidos (como  
óxido de etileno u óxido de propileno) a polialquilen-  
poliaminas (como la dietilentriamina o la trietilen-  
tetramina);
- los aductos a base de poliaminas (como la dietilen-



triamina o la trietilentetramina) en exceso y polie-  
póxidos, como

- los éteres poliglicídicos de bisfenol-A;
- las cetiminas, por ejemplo a base de acetona o metil-  
5. etilcetona y bis-(p-aminofenil)-metano;
- los aductos de monofenoles o polifenoles y poliaminas;
- las poliamidas, en particular las que proceden de polia-  
minas alifáticas (como la dietilentriamina o la trietilen-  
tetramina) y ácidos grasos insaturados, dimerizados o  
10. trimerizados, como el ácido graso de aceite de linaza  
dimerizado ("VERSAMID");
- los polisulfuros polímeros ("THIOKOL");
- la dicianciamida,  
las resinas de anilina y formaldehído;
- 15. - los fenoles polivalentes, por ejemplo  
resorcina,  
2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano o  
las resinas de fenol-formaldehído;
- el trifluoruro de boro y sus complejos con compuestos  
orgánicos, como los complejos de  $\text{BF}_3$ -éter y los com-  
20. plejos de  $\text{BF}_3$ -amina (por ejemplo, el complejo de  $\text{BF}_3$ -  
monoetilamina);
- el complejo de acetoacetanilida- $\text{BF}_2$ ;
- el ácido fosfórico;
- 25. - el fosfito de trifenilo;
- los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos,



por ejemplo

- el anhídrido ftálico,
- el anhídrido delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,
- el anhídrido hexahidroftálico,
- 5. el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
- el anhídrido 3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,
- el anhídrido metil-3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic),
- 10. el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,
- el anhídrido succínico,
- el anhídrido adípico,
- el anhídrido acelaico,
- 15. el anhídrido sebácico,
- el anhídrido maleico y
- el anhídrido dodecenil-succínico;
- y el dianhídrido piromelítico o las mezclas de dichos anhídridos.

- 20. En el endurecimiento pueden incluirse además aceleradores del endurecimiento, particularmente cuando se emplean, como endurecedores, poliamidas, polisulfuros poliméricos o anhídricos policarboxílicos. Aceleradores de esta índole son, por ejemplo: las aminas terciarias, sus sales
- 25. o los compuestos amónicos cuaternarios, como el 2,4,6-tris-

(dimetilaminometil)-fenol, la bencildimetilamina, el 2-etil-4-metil-imidazol y el fenolato de triamilamonio, o los alcoholatos de metal alcalino, como el hexantriolato sódico.

- La expresión "endurecimiento" significa, en la forma como aquí se usa, la conversión de los diepóxidos citados antes en productos reticulados, insolubles e infusibles, y ello normalmente con modelación simultánea en cuerpos de moldeo, como cuerpos de fundición, cuerpos de prensa o laminados, o en estructuras superficiales, como recubrimientos, películas de barniz o adherencias.
- 5.
- 10.

- Según la elección de los componentes formadores del éster poliglicidílico (I) y del tipo de endurecedor, se obtienen cuerpos muy flexibles o poco flexibles o también cuerpos con elasticidad de goma. Los cuerpos de moldeo presentan por lo general escasa absorción de agua, buena resistencia a la entalla, alta resistencia a la tracción y gran alargamiento en la rotura. Los productos industriales con contenido escaso de cloro, de 0,5 % aproximadamente, se distinguen además por comportamiento muy favorable frente a la corrosión (por ejemplo, cuando se emplean para la embutición o la adhesión de conductores metálicos).
- 15.
- 20.

Si se desea, para disminuir la viscosidad pueden añadirse a los diepóxidos de este invento diluentes activos, como, por ejemplo, óxido de estireno, éter butilglicidílico,



- éter isooctilglicidílico, éter fenilglicidílico, éter cresilglicidílico, ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos sintéticos, muy ramificados, principalmente terciarios ("CARDURA E") o monoepóxidos cicloalifáticos, como el 3-vinil-2,4-dioxaspiro (5.5)-9,10-epoxi-undecano.

Los diepóxidos de este invento pueden emplearse además en mezcla con otros compuestos diepóxidos o poliepóxidos endurecibles. Como tales cabe citar, por ejemplo:

10. - los éteres poliglicidílicos de alcoholes polivalentes como
  - el 1,4-butandiol,
  - los polietilenglicoles,
  - los polipropilenglicoles o
15. el 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano;
  - los ésteres poliglicidílicos de fenoles polivalentes, como
    - el 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano ( = bisfenol A),
    - 20. el 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dibromo-fenil)-propano,
    - la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona,
    - el 1,1,2,2-tetrakis-(4'-hidroxifenil)-etano; o
  - los productos de condensación, preparados en medio ácido, de formaldehído con fenoles, como
25. las fenol-novolacas o



- las cresol-novolacas;
- los ésteres poliglicídílicos de ácidos policarboxi-  
licos como, por ejemplo,
5. los ésteres diglicídílicos de ácido ftálico,  
los ésteres diglicídílicos de ácido tetrahidroftálico o  
los ésteres diglicídílicos de ácido hexahidroftálico;
- el isocianurato de triglicídilo,
10. - la N,N'-diglicídil-5,5-dimetil-hidantoína,  
- los aminopoliepóxidos, como los que se obtienen por  
deshidrohalogenación de los productos de reacción de  
epihalogenhidrina y aminas primarias o secundarias,  
como:
15. la anilina o  
el 4,4'-diaminodifenilmetano;
- y los compuestos alicíclicos que contienen varios  
grupos epóxidos, como:
20. el diepóxido de vinilciclohexeno,  
el diepóxido de díciclopentadieno,  
el éter bis-(3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadien-  
8-ílico) de etilenglicol,  
el carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexilmetil)-  
3,4-epoxiciclohexano,



5. el carboxilato de 3',4'-epoxi-6'-metilciclohexil-metil)-3,4-epoxi-6-metilciclohexano,  
el diepóxido de éter bis-(ciclopentílico) o  
el 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxaspiro-(5,5)-9,10-epoxiundecano.

10. Objeto de este invento son también, por lo tanto, las mezclas endurecibles, aptas para la preparación de cuerpos moldeados (con inclusión de las estructuras superficiales), que contienen los diepóxidos de este invento, eventualmente junto con otros compuestos diepóxidos o poliepóxidos y asimismo endurecedores para las resinas epoxidas, como poliaminas o anhídridos policarboxílicos.

15. Los ésteres poliglicidílicos de este invento, o respectivamente sus mezclas con otros compuestos poliepóxidos y/o con endurecedores, pueden además tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de modificación usuales, como agentes extensores, agentes de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, disolventes orgánicos, plastificantes, deslizantes, agentes tixotropantes, materias ignífugas y desmoldeadores.

20. Como agentes extensores, agentes de refuerzo, agentes de relleno y pigmentos que pueden incluirse en las mezclas endurecibles de este invento cabe citar, por ejemplo: el alquitrán de hulla, el bitumen, las fibras de vi-



drio, las fibras de boro, las fibras de carbono, la celulosa, el polvo de polietileno, el polvo de polipropileno, la mica, el amianto, el polvo de cuarzo, el polvo de esquistos, el trihidrato de aluminio, el polvo de creta, el yeso, el trióxido de antimonio, las bentonas, el aerogel de ácido silícico ("AEROSIL"), el litopón, el espato pesado, el dióxido de titanio, el hollín, el grafito, el óxido de hierro o polvos metálicos, como el polvo de aluminio o el polvo de hierro.

10. En calidad de disolventes orgánicos son aptos para la modificación de las mezclas endurecibles, por ejemplo, el tolueno, el xileno, el n-propanol, el acetato de butilo, la acetona, la metiletilcetona, el alcohol diacetónico y los éteres monometilético, monoetilético y monobutílico de etilenglicol.

15. En calidad de plastificantes pueden incluirse para la modificación de las mezclas endurecibles, por ejemplo: el ftalato de dibutilo, de dioctilo y de dinonilo, el fosfato de tricresilo, el fosfato de tri-xilenilo y asimismo los polipropilenglicoles.

20. Especialmente para el uso en el campo de los barnices, los nuevos ésteres poliglicídlicos pueden además esterificarse total o parcialmente, de manera conocida, con ácidos carboxílicos, como en particular ácidos grasos



insaturados superiores. También es posible añadir a dichas formulaciones de resina para barnices otras resinas sintéticas endurecibles; por ejemplo, fenoplastos o aminoplastos.

5. Las mezclas endurecibles, con relleno o sin él, y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, pueden servir de resinas de laminación, de pinturas, de barnices, de resinas de inmersión, de resinas de impregnación, de resinas para colada, de masas para prensa, de polvos de sinterización, de masas para extender y espatular, de masas para el revestimiento del suelo, de masas para embutición y aislamiento en la industria electrotécnica, de adhesivos y asimismo para la preparación de productos de esta clase.
- 10.

15. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

#### Ejemplo 1

##### a) Preparación del éster parcial

20. Se depositaron en un recipiente de reacción apropiado 616 g (4 moles) de anhídrido hexahidroftálico y 850 g (2 moles) de polipropilenglicol de peso molecular medio 425 y con 4,7 equivalentes de grupos hidroxílicos por kg y, agitando, se calentó a 130° C. Se inició una reacción li-



geramente exotérmica. Después de 60 minutos a 130° C y de 30 minutos más a 140° C, se enfrió hasta 90° C y se tituló una muestra para determinar el contenido de ácido. La titulación dió 2,75 equivalentes de grupos de ácido libre por kg (en teoría, 2,73 equivalentes por kg), lo que equivale a una formación prácticamente cuantitativa del semiéster.

5.

b) Glicidilación del éster parcial:

10. En el mismo recipiente de reacción, se trató el semiéster con 2220 g (24 moles) de epíclorohidrina y se mantuvo la temperatura a 90° C. Se añadieron 20 g de una solución acuosa al 50 % de cloruro de tetrametilamonio, lo que desencadenó una reacción exotérmica, pero fácil de controlar. Se mantuvo la temperatura entre 88 y 92° C y se

15. vigiló el curso de la reacción con ayuda de un electrodo de pH. El dispositivo medidor de pH indicó al principio un índice entre 5 y 7, que ascendió despacio y al cabo de unos 20 minutos estaba unas 2 unidades de pH más alto. Al

20. cabo de 20 a 25 minutos, el indicador del aparato medidor de pH subió de un salto, en unos 2 minutos, en unas 2 unidades de pH, lo que significó el final de la reacción de adición. Se separó el electrodo de pH y se aplicó un embudo de goteo con 400 g (5 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %. Se enfrió la mezcla reaccional hasta



- 55° C y se añadieron aún 20 g de lejía acuosa al 50 % de cloruro de tetrametilamonio. Luego se puso la instalación en vacío y, con presión de 70 a 100 Torr y una temperatura interna de 52 a 58° C, se dejó afluir la lejía de sosa cáustica continuamente en el curso de 80 a 120 minutos, mientras se destilaba azeotrópicamente con epiclorohidrina el agua aportada y la formada. La epiclorohidrina, separada del agua en un separador de agua, se devolvió continuamente a la mezcla reaccional.
10. Se separaron en total 300 cc de agua.

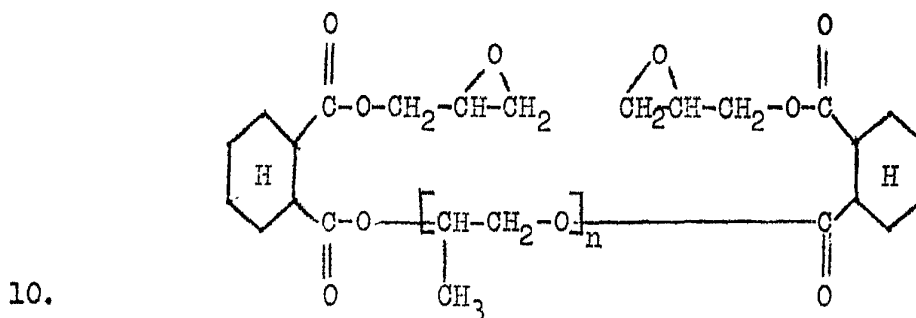
- Para la elaboración final, se levantó el vacío de la instalación y se lavó en caliente la mezcla reaccional, en el embudo separador, consecutivamente con 1000 cc de agua, 700 cc de solución acuosa al 5 % de fosfato monosódico y 700 cc de agua. La solución de epiclorohidrina es muy concentrada (contiene 45 % de materia sólida) y por lo tanto puede, en casos raros, formar emulsiones tenaces durante el lavado. Tales emulsiones pudieron destruirse con la adición de 100 a 150 cc de etanol. Se concentró la solución de epiclorohidrina en el evaporador giratorio durante 45 minutos a 120° C, en vacío de 1 Torr aproximadamente, y luego se le filtró por medio de un filtro de succión por presión con "Hyflo" y papel de filtro. Se obtuvieron 1653 g (97,8 % de la teoría) de un producto de color amarillo pálido, límpido, flúido y no cristalizante. Los datos analí-
- 15.
- 20.
- 25.



tivos fueron:

Contenido de epóxido:	2,3	equivalentes por kg (97,4 % de la teoría)
Contenido de cloro:	0,4	%
Viscosidad (a 25° C):	1500	centipoises (viscosímetro Hoesppler)

5. El producto consta en su mayor parte del compuesto siguiente:



n = 7 aproximadamente  
(promedio)

Ejemplo 2

15. A partir de 2 moles de anhídrido de ácido hexahidrof  
tálico y 1 mol de polipropilenglicol de peso molecular medio  
1025 se preparó, de manera análoga a la del Ejemplo 1, el  
éster parcial y de éste se obtuvo, de la misma manera que  
en el Ejemplo 1, el éster diglicídico. Las materias se



utilizaron para ello en las cantidades siguientes:

- 1025 g (1 mol) de polipropilenglicol de peso molecular medio 1025 y 1,95 equivalentes de grupos hidroxílicos por kg
5. 308 g (2 moles) de anhídrido hexahidroftálico
- 2221 g (24 moles) de epoclorohidrina
- 200 g (2 1/2 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica (al 50 %)
10. 2 x 20 g de solución de cloruro de tetrametilamonio, al 50 % en agua.

Se obtuvieron así 1400 g (96,9 % de la teoría) de un producto de color amarillo claro, límpido, flúido y no cristalizante, con los datos analíticos siguientes:

15. Contenido de epóxido: 1,35 equivalentes por kg (97,8 % de la teoría)
- Contenido de cloro: 0,37 %
- Viscosidad (a 25° C): 820 centipoises (viscosímetro Hoesppler)

- El producto consta en su mayor parte del compuesto siguiente:
- 20.



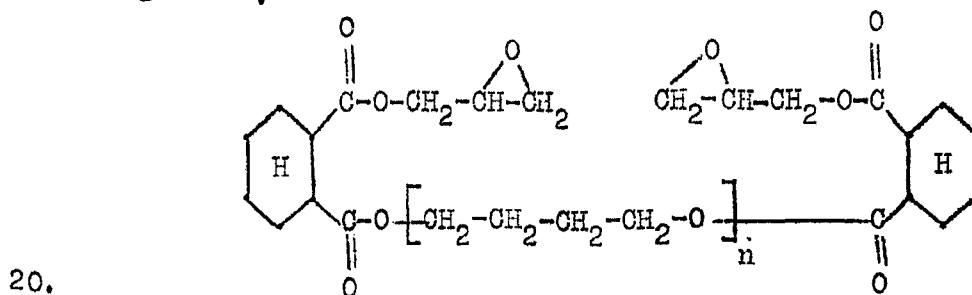


- 308 g (2 moles) de anhídrido hexahidroftálico  
2221 g (24 moles) de epíclorohidrina  
200 g (2 1/2 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica (al 50 %)
5. 2 x 20 g de solución de cloruro de tetrametilamonio al 50 % en agua.

Se obtuvieron así 1366 g (96,2 % de la teoría) de un producto de color amarillo pálido, límpido, flúido y no cristalizante, con los datos analíticos siguientes:

10. Contenido de epóxido: 1,4 equivalentes por kg (99,4 % de la teoría)  
Contenido de cloro: < 0,2 %  
Viscosidad (a 25° C): 1400 centipoises (viscosímetro Hoesppler)

15. El producto consta en su mayor del compuesto siguiente:



n = alrededor de 13,6 (valor medio)



Ejemplo 4

A partir de 2 moles de anhídrido hexahidroftálico y 1 mol de éter poli-hexametilenglicólico ("polihexandiol") de peso molecular medio 1250 se preparó, de manera análoga a la del Ejemplo 1, el éster parcial, que se glicidiló de la misma manera que en el Ejemplo 1. Para ello se utilizaron las cantidades siguientes de materias:

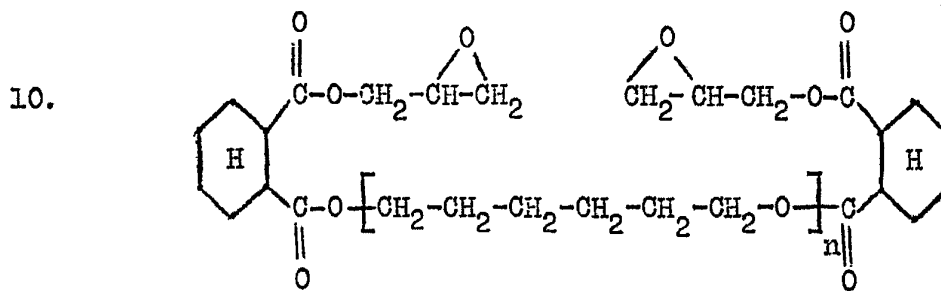
5. 1250 g (1 mol) de éter poli-hexametilenglicólico de peso molecular medio 1250 y con 1,6 equivalentes de grupos hidroxílicos por kg, preparado de la manera ordinaria a partir de 1,6-hexandiol
10. 308 g (2 moles) de anhídrido hexahidroftálico
- 2221 g (24 moles) de epiclorohidrina
15. 200 g (2 1/2 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica (al 50 %)
- 2 x 20 g de solución de cloruro de tetrametilamonio al 50 % en agua.

20. Se obtuvieron así 1642 g (98,3 % de la teoría) de producto de color amarillo claro, límpido y flúido, que cristalizó con el enfriamiento hasta la temperatura ambiente y que se solidificó formando una masa cérea de color castaño claro. Los datos analíticos fueron:



- Contenido de epóxido: 1,2 equivalentes por kg  
(100 % de la teoría)
- Contenido de cloro: 0,4 %
5. Temperatura de transformación a cristal,  
medida en el calorímetro  
diferencial: 42° C

El producto consta en su mayor parte del compuesto siguiente:



n = alrededor de 12 (valor medio)

#### Ejemplo 5

15. A partir de 2 moles de anhídrido delta<sup>4</sup>-tetrahidrof-  
tálico y 1 mol de polipropilenglicol de peso molecular me-  
dio 2000 se preparó, de manera análoga a la del Ejemplo 1,  
el éster parcial y de éste se obtuvo, de la misma manera  
que en el Ejemplo 1, el éster diglicidílico. Para ello  
se utilizaron las cantidades siguientes de materias:



- 2000 g (1 mol) de polipropilenglicól de peso molecular medio 2000, con 1,0 equivalentes de grupos hidroxílicos por kg
5. 304 g (2 moles) de anhídrido delta<sup>4</sup>-tetrahidrof-tálico
- 3330 g (36 moles) de epiclorohidrina
- 200 g (2 1/2 moles) de lejía acuosa de sodá cáusti-ca (al 50 %)
10. 2 x 30 g de solución de cloruro de tetra-metilamonio al 50 % en agua

Se obtuvieron así 2335 g (96,6 % de la teoría) de resina de color amarillo pálido, límpida, flúida y no cris-talizante, con los datos analíticos siguientes:

15.

- Contenido de epóxido: 0,8 equivalentes por kg  
(96,5 % de la teoría)
- Contenido de cloro: < 0,2 %
- Viscosidad (a 25<sup>o</sup> C): 1100 centipoises (viscosíme-tro Hoespler)
- 20.

El producto consta en su mayor parte del compuesto siguiente





- 332 g (2 moles) de anhídrido 4-metil-delta<sup>4</sup>-  
tetrahidroftálico (mezcla técnica  
de isómeros)
- 2400 g (26 moles) de epíclorohidrina
5. 200 g (2 1/2 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica  
(al 50 %)
- 2 x 25 g de solución de cloruro de tetra-  
metilamonio al 50 % en agua.

10. Dado que el producto final es parcialmente solu-  
ble en agua, la elaboración de la mezcla reaccional al  
terminarse la adición de lejía de sosa cáustica no se efec-  
tuó como en el Ejemplo 1, sino que se enfrió la mezcla  
reaccional hasta 20° C y se la filtró para eliminar la  
sal común formada durante la reacción. Se concentró el  
15. filtrado en vacío de chorro de agua, se secó el residuo  
durante 45 minutos en vacío de 1 Torr aproximadamente y  
a 120° C y se le filtró en caliente por medio de un filtro  
de succión por compresión con "Hyflo" y papel de filtro.
20. Se obtuvieron 1824 g (96,3 % de la teoría) de resina lím-  
pida, de color amarillo pálido, que cristalizó a la tempe-  
ratura ambiente y que se solidificó formando una masa cerosa  
blanda, de color castaño claro y con los datos analíticos  
siguientes:





Ejemplo 7

A partir de 2 moles de anhídrido metil-3,6-éndometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico (mezcla de los isómeros 3-metílico y 7-metílico) y 1 mol de éter poli-tetrametilenglicólico ("polibutilenglicol") de peso molecular medio 1000 se preparó, de manera análoga a la del Ejemplo 1, el éster parcial y de éste se obtuvo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, el éster diglicídico. Se utilizaron las cantidades siguientes de materias;

- |     |        |   |               |  |
|-----|--------|---|---------------|--|
| 5.  | 1000   | g | (1 mol)       | de éter poli-tetrametilenglicólico de peso molecular medio 1000, con 2,02 equivalentes de grupos hidroxílicos por kg (producto comercial que con la marca registrada POLYMEG 1000 expende la QUAKER OATS Co) |
| 10. |        |   |               |  |
| 15. | 356    | g | (2 moles)     | de anhídrido metil-3,6-endometilen-delta <sup>4</sup> -tetrahidroftálico (mezcla de isómeros)  |
|     | 2220   | g | (24 moles)    | de epíclorohidrina   |
|     | 200    | g | (2 1/2 moles) | de lejía acuosa de sosa cáustica (al 50 %)   |
| 20. |        |   |               |  |
|     | 2 x 20 | g |               | de solución de cloruro de tetrametilamonio al 50 % en agua.  |

Se obtuvieron así 1377 g (93,8 % de la teoría) de producto de color castaño claro, límpido, flúido y no

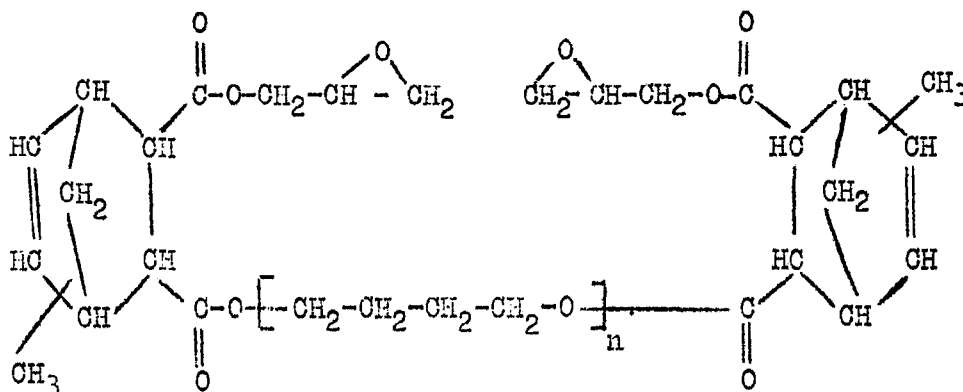


cristalizante, con los datos analíticos siguientes:

- Contenido de epóxido: 1,3 equivalentes por kg  
(95,4 % de la teoría)
- Contenido de cloro: 0,6 %
5. Viscosidad (a 25° C): 2100 centipoises (viscosímetro Hoesppler)

El producto consta principalmente de la mezcla isomérica de los siguientes compuestos isómeros de posición, en los que los grupos metílicos pueden hallarse en posición 3, 6 ó 7 del núcleo bicíclico:

10.



15.

n = alrededor de 13,6 (promedio)

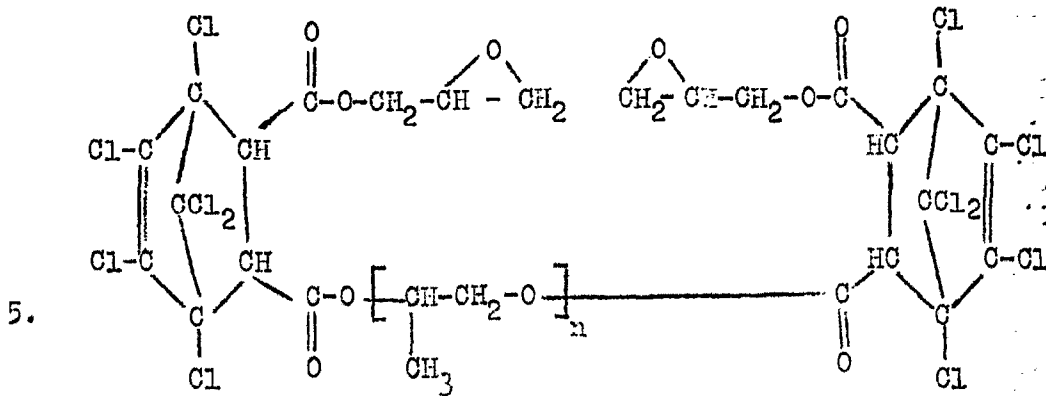
### Ejemplo 8

20. A partir de 2 moles de anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexa-cloro-3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico y 1 mol de polipropilenglicol de peso molecular medio 425 se preparó,





El producto consta en su mayor parte del compuesto siguiente:



n = alrededor de 7 (valor medio)

### Ejemplo 9

10. A partir de 2 moles de anhídrido maleico y 1 mol de éter poli-tetrametilenglicólico ("polibutilenglicol") de peso molecular medio 1000 se preparó, de manera análoga a la del Ejemplo 1, el éster parcial y de éste se obtuvo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, el éster glicidílico. Para ello se utilizaron las cantidades siguientes de
15. materias:
- |      |   |         |  |
|------|---|---------|--|
| 1000 | g | (1 mol) | de éter politetrametilenglicólico de peso molecular medio 1000 y 2,02 equivalentes de grupos hidroxílicos por kg (producto comercial que con la marca registrada POLYMEG |
|------|---|---------|--|
- 20.

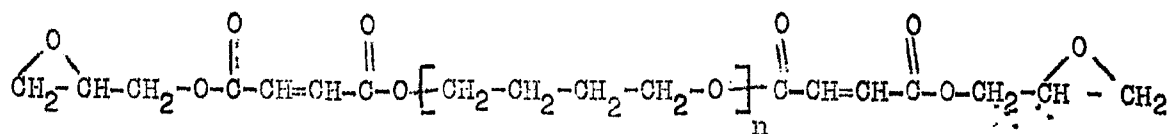


- 1000 expende la QUARKER OATS C<sup>o</sup>)
- 196 g (2 moles) de anhídrido maleico
- 2035 g (22 moles) de epiclorohidrina
- 200 g (2 1/2 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica (al 50 %)
5. 2 x 20 g de solución de cloruro de tetrametilamonio al 50 % en agua

Se obtuvieron así 1167 g (89,2 % de la teoría) de producto de color amarillo claro, fluido y no cristalizante, con los datos analíticos siguientes:

10. Contenido de epóxido: 1,25 equivalentes por kg (81,8 % de la teoría)
- Contenido de cloro: 2,2 %
15. Viscosidad (a 25° C): 7500 centipoises (viscosímetro Hoeppler)

20. El producto no es estable; a temperaturas superiores a 100° C se disocia un compuesto volátil, que puede destilarse en vacío, y entonces el contenido de epóxido disminuye lentamente. La destilación de la epiclorohidrina se efectuó por lo tanto en alto vacío y a menos de 95° C. El producto consta en su mayor parte del compuesto siguiente:



n = alrededor de 13,6 (valor medio)

Ejemplo 10

A partir de 15 moles de anhídrido succínico y 1 mol de polipropilenglicol de peso molecular medio 1025 se preparó, de manera análoga a la del Ejemplo 1, el éster parcial, que se glicidiló de la misma manera que en el Ejemplo 1. Para ello se utilizaron las cantidades siguientes de materias:

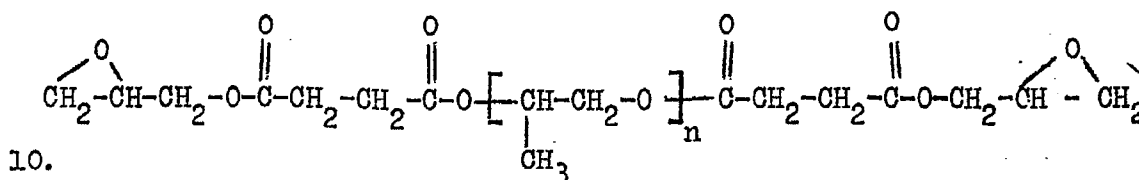
- |     |        |   |               |   |
|-----|--------|---|---------------|---|
| 10. | 1025   | g | (1 mol)       | de polipropilenglicol de peso molecular medio 1025 y 1,95 equivalentes de grupos hidroxílicos por kg, |
|     | 200    | g | (2 moles)     | de anhídrido succínico  |
|     | 1850   | g | (20 moles)    | de epiclorohidrina  |
| 15. | 200    | g | (2 1/2 moles) | de lejía acuosa de sosa cáustica (al 50 %)  |
|     | 2 x 17 | g |               | de solución de cloruro de tetrametilamonio al 50 % en agua.   |

Se obtuvieron 1330 g (99,5 % de la teoría) de producto de color amarillo claro, límpido flúido y no cristalizante, con los datos analíticos siguientes:



5. Contenido de epóxido: 1,25 equivalentes por kg  
(83,6 % de la teoría)  
Contenido de cloro: 1,95 %  
Viscosidad (a 25° C): 410 centipoises (viscosímetro Hoesppler)

El producto consta en su mayor parte del compuesto siguiente:



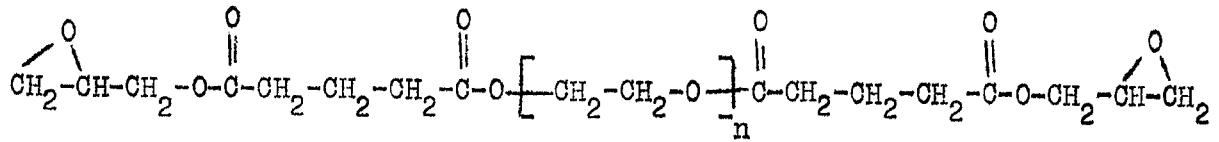
n = alrededor de 17,5 (valor medio)

#### Ejemplo 11

15. A partir de 2 moles de anhídrido glutárico y 1 mol de polietilenglicol de peso molecular medio 1450 se preparará, de manera análoga a la del Ejemplo 1, el éster parcial, que se glicidiló de la misma manera que en el Ejemplo 1. Para ello se utilizaron las cantidades siguientes de materias:

20. 1450 g (1 mol) de polietilenglicol de peso molecular medio 1450 (producto comercial que con la marca registrada CAROWAX 1540 expende la UNION CARBIDE), que antes del empleo





n = alrededor de 32,5 (valor medio)

### Ejemplo 12

- A partir de anhídrido polisebácico y éter polihexa-  
 metilenglicólico (polihexandiol) de peso molecular medio  
 1250 se preparó, de manera análoga a la del Ejemplo 1,  
 el éster parcial, que se glicidiló de la misma manera que  
 en el Ejemplo 1. Para ello se utilizaron las cantidades  
 siguientes de materias:
- |     |      |               |   |
|-----|------|---------------|---|
| 5.  |      |               |   |
| 10. | 1250 | g (1 mol)     | de éter polihexametilenglicólico de peso molecular medio 1250 y 1,6 equivalentes de grupos hidroxílicos por kg, preparado de la manera ordinaria a partir de 1,6-hexan            |
| 15. | 388  | g             | diol de anhídrido polisebácico con un contenido de 0,515 equivalentes de grupos de ácido libre por kg y un contenido calculado de grupos de anhídrido de 5,15 equivalentes por kg |
| 20. | 2775 | g (30 moles)  | de epiclorohidrina  |
|     | 216  | g (2,7 moles) | de lejía acuosa de sosa cáustica (al 50 %)  |

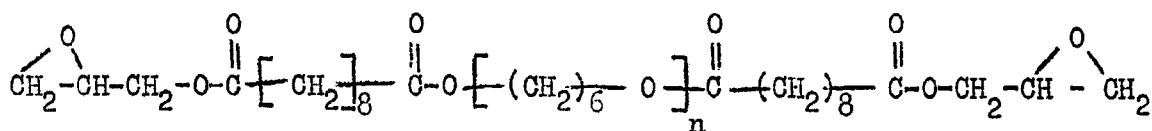


2 x 25 g de solución de cloruro de tetrametilamonio al 50 % en agua.

5. Se obtuvieron 1694 g (96,2 % de la teoría) de producto de color amarillo pálido, límpido y flúido, que cristalizó con el enfriamiento y se solidificó formando una masa cérea de color gris claro. Los resultados del análisis fueron:

	Contenido de epóxido:	1,2	equivalentes por kg
			(96 % del valor calculado)
10.	Contenido de cloro:	0,45	%

El producto contiene de 1,5 a 2 % de éster diglicídico de ácido sebácico y en lo demás consta principalmente del compuesto siguiente:



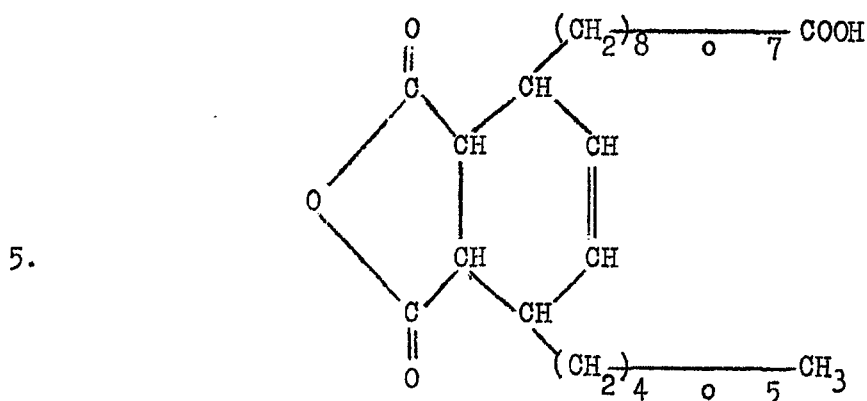
15. n = alrededor de 12 (valor medio)

### Ejemplo 13

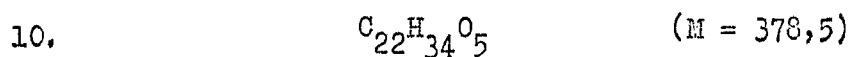
20. A partir de 2 moles de anhídrido 3-alkuil-6-alkuilencarboxi-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico ("Admerginat A", de la Brinckman & Mergell GmbH) y 1 mol de polipropilenglicol de peso molecular medio 600 se preparó, de manera análoga a la



del Ejemplo 1, el éster parcial y de éste se obtuvo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, el éster tetraglicídico:



"ADMERGINAT A" es una mezcla de los dos compuestos isómeros:



Se utilizaron las cantidades siguientes de materias:

- 600 g (1 mol) de polietilenglicol de peso molecular medio 600 (producto que con la marca registrada CARBOWAX 600 expende la UNION CARBIDE),
15. que antes del empleo se secó durante 4 horas en alto vacío y a 140° y presentó entonces 3,35 equivalentes de grupos hidroxílicos por kg
- 20.



- 870 g de "ADMARGINAT A" con un contenido de anhídrido de 2,3 equivalentes por kg (87 % de la teoría) y un índice de saponificación de 407 (91,5 % de la teoría)
5. 2400 g (26 moles) de epíclorohidrina
- 430 g (5,375 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica (al 50 %)
- 2 x 25 g de solución de cloruro de tetrametilamonio al 50 % en agua
- 10.

La elaboración de la mezcla reaccional al terminarse la adición de lejía de sosa cáustica no se efectuó como en el Ejemplo 1, sino como en el Ejemplo 6. Se obtuvieron 1690 g (98,7 % de la teoría) de producto de color rojo parduzco, claro, límpido, flúido y no cristalizante. Los datos analíticos fueron:

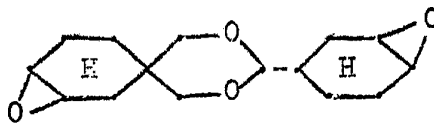
15. Contenido de epóxido: 2,2 equivalentes por kg (93,2 % de la teoría)
- Contenido de cloro: 0,3 %
20. Viscosidad (a 25° C): 7900 centipoises (viscosímetro Hoeppler)

El producto consta principalmente de una mezcla de compuestos isómeros; por ejemplo, de





cieron las muestras a 120° C durante 12 horas y luego se determinó la resistencia a la tracción según DIN y el alargamiento en la rotura. Para comparar, se calculó como medida de la "tenacidad" el producto 1/2 x alargamiento en la rotura x resistencia a la tracción.



Resina epóxida A

	Ester glicidílico según el Ejemplo	-	2	4
	Partes en peso de éster glicidílico	0	10	25
10.	Partes en peso de resina epóxida A	25	25	25
	Partes en peso de anhídrido hexahidroftálico	21	25	25
	Partes en peso de acelerador B	2,5	2,5	4
	Resistencia a la tracción según DIN, en kg/mm <sup>2</sup>	4,0	6,0	2,8
15.	Alargamiento en la rotura, %	2,5	4	20
	"Tenacidad" = 1/2 x resistencia a la tracción x alargamiento en la rotura	5	12	28
	Aspecto después del endurecimiento	límpido	límpido	blanco opaco





Ester glicidílico según el ejemplo	-	1	1	2	3	4	4	7	12
Partes en peso de ester glicidílico	0	100	100	24	24	24	50	33	50
Partes en peso de resina epoxida C	50	-	-	40	40	40	-	33	-
Partes en peso de anhídrido hexahidrotalico	40	33	33	36	36	36	8,5	33	8,5
Partes en peso de bencildimetilamina	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,15	0,2	0,15
Partes en peso de cuarzo en polvo	0	0	150	0	0	0	0	0	0
Resistencia a la tracción según DIN, en kg/mm <sup>2</sup>	4	0,9	1,1	5,4	6,0	2,6	0,45	6,3	0,74
Alargamiento en la rotura, %	3	30	16	7	7,5	18,5	325	6,0	448
Tenacidad: 1/2 x resistencia a la tracción x alargamiento en la rotura	6	13	9	19	22	24	74	21	164
Aspecto después del endurecimiento	limpido	amari- llo lim- pido	gris lim- pido	ama- rillo lim- pido	ama- rillo lim- pido	blan- co opa- co	blan- co opa- co	amari- llo lim- pido	blanco opaco
Absorción porcentual de agua en 4 días a la temperatura ambiente	0,28	0,7	-	0,4	-	-	-	-	-
Absorción porcentual de agua en una hora a 100°.	0,3	1,7	-	-	-	-	-	-	-



	Ester glicidílico según el Ejemplo	1	1	1
	Partes en peso de éster glicidílico	90	90	90
	Partes en peso de resina epóxida C	10	10	10
5.	Partes en peso de anhídrido hexahidrofútalico	34	34	34
	Partes en peso de bencildimetilamina	0,25	0,25	0,25
	Partes en peso de cuarzo en polvo	200	200	200
10.	Indices de medición a:	25°C	0°C	-18°C
	Resistencia a la tracción según DIN, en kg/mm <sup>2</sup>	1,2	2,5	6,5
	Alargamiento en la rotura, %	28	20	8
16.	Tenacidad: 1/2 x resistencia a la tracción x alargamiento en la rotura	17	25	26



Ejemplo 16

Algunos de los ésteres poliglicidílicos preparados según los Ejemplos 1 a 13 se mezclaron homogéneamente, junto con la resina epóxida C que se ha descrito en el Ejemplo 15 y sin calentamiento, con trietilentetramina y la mezcla se coló en moldes siliconados, según DIN 53 455 para varillas de tracción de 4 mm. Después de tres días a la temperatura ambiente, se determinó la resistencia a la tracción según DIN y el alargamiento en la rotura:

	Ester glicidílico según el Ejemplo	2	3	
10.	Partes en peso de éster glicidílico	0	31	31
	Partes en peso de resina epóxida C	100	62	62
	Partes en peso de trietilentetramina	10	7	7
	Resistencia a la tracción según DIN, en kg/mm <sup>2</sup>	4,8	3,5	4,0
	Alargamiento en la rotura, %	2,7	5,2	5,5
15.	Tenacidad: 1/2 x resistencia a la tracción x alargamiento en la rotura	5,7	9	11

Ejemplo 17

Resina epóxida D:

Para comparación, a partir de 2 moles de anhídrido hexahidroftálico y 1 mol de etilenglicol se preparó, de manera análoga a la del Ejemplo 1, el éster parcial y de éste se obtuvo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, el éster diglicidílico (resina epóxida D). El rendimiento fue



del 91 % del teórico y el producto presentó los datos analíticos siguientes:

	Contenido de epóxido:	4,0	equivalentes por kg (90 % de la teoría)
5.	Contenido total de cloro:	1,0	% (según Wurzschnitt)
	Viscosidad (a 25° C):	9700	centipoises (viscosímetro Hoeppler)

Resina epóxida E.

10. A partir de 2 moles de anhídrido delta<sup>4</sup>-tetrahidrof-tálico y 1 mol de etilenglicol se preparó, de manera análoga a la del Ejemplo 1, el éster parcial y de éste se obtuvo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, el éster diglicidílico (resina epóxida E). El rendimiento fué el 94 % del teórico y el producto presentó los datos analíticos si-

15. guientes:

	Contenido de epóxido:	4,1	equivalentes por kg (98 % de la teoría)
	Contenido total de cloro:	1,0	% (según Wurzschnitt)
20.	Viscosidad (a 25° C):	15 000	centipoises (viscosímetro Hoeppler)

Las resinas epóxidas D y E preparadas según el Ejemplo 17 se colaron y endurecieron como en el Ejemplo 15.



	D	D	E	E	D
Ester glicidílico según el Ejemplo 17					
Partes en peso de éster glicidílico	100	50	100	50	50
Partes en peso de resina epóxida C	-	50	-	50	50
5. Partes en peso de anhídrido hexahidroftálico	61,5	71	63	72	71
Partes en peso de bencildimetilamina	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Partes en peso de cuarzo en polvo	-	-	-	-	150
Resistencia a la tracción según DIN, en kg/mm <sup>2</sup>	4,2	6,0	5,0	6,5	6,0
10. Alargamiento en la rotura, %	4	3	3,5	3	2
Tenacidad: 1/2 x resistencia a la tracción x alargamiento en la rotura	8,4	9	8,8	9,8	6,0
15. Absorción porcentual de agua en 4 días a la temperatura ambiente	0,4	-	0,4	-	0,2

20. Los ésteres poliglicidílicos de este invento muestran un alargamiento en la rotura más elevado y mayor tenacidad que los ésteres diglicidílicos preparados en el Ejemplo 17.



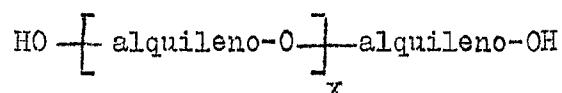




hexenilénico, insustituido o substituido por alquilo; y

A' significa el radical, obtenido por separación de ambos grupos hidroxílicos, de un polialquilen-glicol de la fórmula

5.



en la que

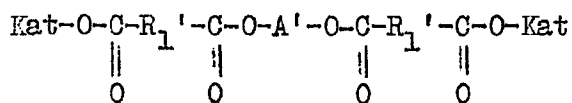
"alquilen" es un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de carbono y la cifra

10.

x está elegida de modo que el peso molecular medio del polialquilenglicol sea de 200 a lo menos y preferentemente de 250 a 2500,

caracterizado por emplearse, como materias de partida, ésteres parciales de la fórmula

15.



donde

R'<sub>1</sub> y A<sub>1</sub> tienen el mismo significado que antes, mientras que

"Kat" tiene el mismo significado que en la reivindicación 1.

20.



3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por hacerse reaccionar una epihalogenhidrina (de preferencia, epiclorohidrina), en presencia de un catalizador (como, preferentemente, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria), con el éster parcial y tratarse con agentes desdobladores de haluro de hidrógeno el producto resultante, provisto de grupos halogenhidrónicos.
- 5.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, en calidad de agente desdoblador de haluro de hidrógeno, un exceso de epihalogenhidrina.
- 10.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse, en calidad de agentes desdoblador de haluro de hidrógeno, álcalis fuertes.
- 15.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por transeoxidarse una parte de los grupos halogenhidrónicos con epihalogenhidrina en exceso y a continuación convertirse los grupos halogenhidrónicos que hayan quedado, por tratamiento con álcalis fuertes, en grupos glicídílico.
- 20.



7. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres poliglicidílicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 59 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de Enero de 1.969

p.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ