

37-199

05/07



SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C-08

SUBCLASE G

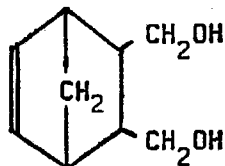
MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
RÜTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, de na-
cionalidad alemana, domiciliada en Main-
zer Landstrasse 195-217, 6 Frankfurt/Main
1, (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIENTO PARA
PRODUCIR PIEZAS MOLDEADAS Y REVESTIMIENTOS
A BASE DE POLIADUCTOS POR REACCION DE ETE-
RES DE GLICIDILO DE DERIVADOS DEL ENDOME-
TILENCICLOHEXENO CON AGENTES FORMADORES
DE POLIADUCTO USUALES PARA COMPUESTOS EPO-
XIDICOS".

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a un procedimiento para pro-
ducir piezas moldeadas y revestimientos a base de poliaduc-
tos, con utilización de éteres de glicidilo de derivados del
endometilenciclohexeno.

5

Para preparar los éteres de glicidilo se emplean
de acuerdo con el invento alcohol 3,6-endometilen-1,2,3,6-
tetrahidroftalílico con la fórmula



sus productos de sustitución o los productos de oxoalcoholación de estos compuestos. Como productos de sustitución en el sentido del invento se han de entender derivados alcohólicos y/o derivados halogenados.

5 Las piezas moldeadas y revestimientos producidos a partir de estos éteres de glicidilo por reacción con los agentes formadores de poliaducto usuales para compuestos - epoxídicos, muestran tanto buenas propiedades mecánicas como también buenas propiedades eléctricas. Se ha de hacer resaltar su flexibilidad, especialmente en el caso de piezas moldeadas a base de éteres de glicidilo del alcohol endometileno tetrahidroftalílico oxoalcoholado o de sus productos de sustitución. Además de ello, se caracterizan por una muy pequeña absorción de agua.

15 El alcohol endometilentetrahidroftalílico utilizado como material de partida, o sus productos de sustitución, se pueden obtener con facilidad por síntesis diénica a partir de buten-(2)-diol-(1.4) y ciclopentadieno o de sus correspondientes productos de sustitución.

20 Para la preparación de los productos de oxoalcoholación se pueden utilizar, por ejemplo, óxido de etileno, - óxido de propileno, óxido de butileno, etc., así como mezclas a base de estos óxidos de alcoholeno. Mediante el tipo y la cantidad de los óxidos de alcoholeno se puede hacer va



riar dentro de amplios límites la elasticidad de las piezas
moldeadas y de los revestimientos. Generalmente, por cada mol
de alcohol endometilentetrahydroftalílico no se agregan sin
embargo más de 4 moles de óxido de alcoholeno. La oxoalcoholi
5 lación puede tener lugar según los procedimientos usuales,
por ejemplo por adición en presencia de catalizadores de -
acuerdo con Friedel-Crafts o de catalizadores básicos, tales
como por ejemplo NaOH o alcoholato de sodio.

Los éteres de glicidilo utilizados para el proce-
10 dimiento de acuerdo con el invento pueden ser preparados de
manera de por si conocida por reacción de alcohol endometi-
lentetrahydroftalílico o de sus productos de sustitución, con
epihalogenohidrinas, en un procedimiento de una única etapa
o preferiblemente en un procedimiento de dos etapas. En el
15 caso de este último tiene lugar en la primera etapa la reac-
ción de los grupos hidroxilo con la halogenohidrina en pre-
sencia de catalizadores apropiados, tales como por ejemplo
BF₃, para formar los correspondientes éteres de halogenohidrina,
que a continuación en la segunda etapa de reacción son trans-
20 formados mediante álcalis en los éteres de glicidilo.

Los éteres de glicidilo preparados de esta manera
poseen más de un grupo epóxido en la molécula y son, a la
temperatura ambiente, líquidos poco viscosos, lo cual permi-
te un tratamiento o trabajo ventajoso. Pueden ser reticula-
25 dos, por formación de poliaducto en frío o en caliente con
los agentes formadores de poliaducto ácidos, básicos o fenóli-
cos usuales para compuestos epoxídicos, eventualmente con
adición de conocidos compuestos que actúan acelerando.



En calidad de agentes formadores de poliaducto ácidos, se consideran para ello predominantemente ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como por ejemplo ácido ftálico, ácido maleico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometiléntetrahidroftálico, ácido metil-endometilentetrahidroftálico, ácido hexacloroendometiléntetrahidroftálico, o sus anhídridos.

Para la formación de poliaducto con compuestos básicos se pueden utilizar aminas, tales como por ejemplo aminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, secundarias y terciarias, tales como por ejemplo mono-, di- y tri-butilamina, para-feniléndiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, dietilentriamina, guanidina y derivados ácidos, o poliamidas, tal como se pueden preparar, por ejemplo, a partir de poliaminas alifáticas con ácidos grasos insaturados dimerizados o trimerizados, y en calidad de formadores de aducto fenólicos se pueden utilizar fenoles polivalentes, tales como por ejemplo bisfenol A, entre otros más.

Los éteres de glicidilo del alcohol endometiléntetrahidroftálico o de sus productos de sustitución, de acuerdo con el invento, pueden ser empleados también en mezcla con otros compuestos poliepoxídicos, con lo cual se puede producir por ejemplo una flexibilización de las piezas moldeadas o revestimientos a base de compuestos epoxídicos que conducen a poliaductos más frágiles. Pueden ser empleados, de acuerdo con las técnicas de tratamiento usuales, con o sin materiales de carga, eventualmente también con agentes



de dilución que contienen grupos epóxido reactivos.

La preparación de los compuestos poliepoxicos utilizados de acuerdo con el invento, que se derivan del alcohol endometiléntetrahidroftalílico, de sus productos de sustitución o de los productos de oxoalcoholación de estos compuestos, se lleva a cabo según el modo de trabajo general descrito a continuación:

Se hace reaccionar, por ejemplo, 1 mol de alcohol endometiléntetrahidroftalílico, después de añadir 0,5 a 1 mol de dieterato de trifluoruro de boro a 90°C, lentamente con 2,2 moles de epiclorhidrina. Después de añadir la epiclorhidrina, se hace reaccionar posteriormente durante 1 hora más. Con ayuda de la cantidad correspondiente de lejía de sosa al 50% tiene lugar a 40°C la formación de los éteres de glicidilo a partir de los éteres de clorhidrina resultantes. Después de tratamiento usual, se obtiene éter de glicidilo del alcohol endometiléntetrahidroftalílico con más de un grupo epóxido en la molécula en forma de un producto poco viscoso coloreado de amarillo.

En el caso de la utilización de productos de oxoalcoholación del alcohol endometiléntetrahidroftalílico, o de sus productos de sustitución, para la preparación de los compuestos poliepoxicos, los productos de oxoalcoholación se obtienen por adición de óxido de alcoholeno al alcohol endometiléntetrahidroftalílico o sus productos de sustitución. Para esto, se hace reaccionar, por ejemplo, 1 mol de alcohol endometiléntetrahidroftalílico en presencia de cantidades ca



5 talíticas de dieterato de BF_3 (aproximadamente 1%) a aproximadamente 70°C , con 1 a 4 moles de óxido de alcoholeno, con una velocidad tal que este último es consumido. Después de la reacción principal se hace reaccionar posteriormente durante 1 hora a 90°C . Los productos de oxoalcoholación resultantes constituyen productos líquidos. Para la formación de los compuestos poliepoxicos de acuerdo con el invento, son hechos reaccionar de la manera antes descrita con halógenohidrina.

10 Los productos obtenidos son citados a continuación de modo abreviado como "eteres de glicidilo". Los siguientes ejemplos deben explicar algunas formas de realización preferida del invento.

15 EJEMPLO 1:

A partir de 1 mol de alcohol 3,6-endometilen-1,2, 3,6-tetrahidroftalílico y 2,2 moles de epiclorhidrina se prepara, de acuerdo con el modo de trabajo antes indicado, el correspondiente éter de diglicidilo (éter de glicidilo A).

20 Equivalente de epóxido: 178

Viscosidad a 25°C : aproximadamente 500 cP.

100 g de "éter de glicidilo A" y 80 g de anhídrido de ácido hexahidroftalílico son mezclados entre si. La mezcla es colada en moldes para barras normalizadas y después es mantenida a 140°C durante 17 horas. Las propiedades físicas de las barras normalizadas así obtenidas están contenidas en la Tabla I.

25



EJEMPLO 2:

A partir de 1 mol de alcohol 4-metil-3,6-endometilén-1,2,3,6-tetrahidroftalílico y 2,2 moles de epiclorhidrina se prepara, igual que en el Ejemplo 1, el correspondiente éter de diglicidilo (éter de glicidilo B).

Equivalente de epóxido: 185

Viscosidad a 25°C: 620 cP.

100 g de "éter de glicidilo B" y 80 g de anhídrido de ácido metil-endometiléntetrahidroftálico son mezclados. La mezcla es colada en moldes para barras normalizadas y a continuación es mantenida a 140°C durante 17 horas. Las propiedades físicas de las barras normalizadas así cobtenidas están contenidas en la Tabla I.

EJEMPLO 3:

15 1 mol de alcohol 3,6-endometilén-1,2,3,6-tetrahidroftalílico es hecho reaccionar con 2 moles de óxido de butileno para formar el correspondiente producto de oxoalcoholación y a partir de esto, por reacción con 2,2 moles de epiclorhidrina, se prepara igual que en el Ejemplo 1 el correspondiente éter de diglicidilo (éter de glicidilo C).

Equivalente de epóxido: 254

Viscosidad a 25°C: 850 cP.

100 g de "éter de glicidilo C" y 55 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico son mezclados entre si. La mezcla es colada en moldes para barras normalizadas, y la formación de poliaducto se lleva a cabo durante 17 horas a 140°C. Las



propiedades físicas de las barras normalizadas así obtenidas están contenidas en la Tabla I.

EJEMPLO 4:

5 100 g del "éter de glicidilo A" obtenido según el
Ejemplo 1 son mezclados con 12 partes de dietilentríamina, y
son colados en moldes para barras normalizadas. Se hace trans-
currir la formación de poliaducto durante 24 horas a la tem-
peratura ambiente. A continuación, se atempera a 80°C duran-
te 2 horas más. Las barras normalizadas poseen las propieda-
des físicas indicadas en la Tabla II.
10

EJEMPLO 5:

15 75 g del "éter de glicidilo A" obtenido de acuerdo
con el Ejemplo 1 y 25 g del "éter de glicidilo C" obtenido
según el Ejemplo 3 son mezclados entre sí (mezcla designada
como "éter de glicidilo D"), son mezclados con 15 g de trie-
tiléntetramina y son colados en moldes para barras normali-
zadas. Se hace transcurrir la formación de poliaducto duran-
te 24 horas a la temperatura ambiente. A continuación se -
atempera a 80°C durante 2 horas más. Las barras normalizadas
poseen las propiedades mecánicas indicadas en la Tabla II.
20



T A B L A I
=====

		Eter de glicidilo		
		A	B	C
	Resistencia al impacto kg-f. cm/cm2.	22	18	- *
5	Resistencia al impacto de barra con entalladura kg-f. cm/cm2.	2,8	2,7	- *
	Resistencia a la flexión kg-f/cm2.	1250	1290	- *
	Resistencia a la tracción kg-f/cm2.	707	695	118
	Alargamiento %	-	-	81
10	Estabilidad de forma en caliente de acuerdo con Martens, °C.	67	71	- *
	Resistencia a la corriente de histéresis viscosa o a las corrientes - erráticas. Etapa	KA 3c	KA 3c	KA 3c
15	Resistencia al arco eléctrico	L 4	L 4	L 4
	Absorción de agua, máxima %	0,25	0,2	1,35
	Dureza Shore	-	-	D 56

(*) Demasiado elástico.-

T A B L A II
=====

		Eter de glicidilo	
		A	D
20	Resistencia al impacto kg-f.cm/cm2.	66,5	- *
	Resistencia al impacto de barra con entalladura, kg-f. cm/cm2.	2,5	- *
	Resistencia a la flexión, kg-f/cm2.	986	- *
25	Resistencia a la tracción kg-f/cm2.	450	330
	Alargamiento %	-	27



	Estabilidad de forma en caliente de acuerdo con Martens, °C.	55	- *
5	Resistencia a la corriente de histéresis viscosa o a las corrientes erráticas, etapa.	KA 3c	KA 3c
	Resistencia al arco eléctrico	L 4	L 4
	Dureza Shore	-	D 75

(*) Demasiado elástico.-

NOTA

10 Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para producir piezas moldeadas y revestimientos a base de poliaductos, por reacción de éteres de glicidilo de derivados del endometilenciclohexeno con - agentes formadores de poliaducto usuales para compuestos epoxídicos, caracterizado porque en calidad de éteres de glicidilo se utilizan los que se derivan de alcohol 3,6-endometileno-1,2,3,6-tetrahidroftalílico de la fórmula



de sus productos de sustitución, así como de productos de oxoalcoholación de estos compuestos, y contienen más de un grupo epóxido en la molécula.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de agentes formadores de poliaducto

25



to para compuestos epoxídicos, se utilizan ácidos dicarbo-
xílicos orgánicos o sus anhídridos, o poliaminas o poliami-
das alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, o fenoles po-
livalentes, eventualmente con adición de un agente acelera-
dor conocido.

5

3.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR PIEZAS MOLDEA-
DAS Y REVESTIMIENTOS A BASE DE POLIADUCTOS POR REACCION DE
ETERES DE GLICIDILO DE DERIVADOS DEL ENDOMETILENCICLOHEXE-
NO CON AGENTES FORMADORES DE POLIADUCTO USUALES PARA COM-
PUESTOS EPOXIDICOS".

10

Tal como se describe y reivindica en la presente
Memoria Descriptiva, que consta de once hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 4 OCT. 1969