

373376



CAS 6593/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>D</u>

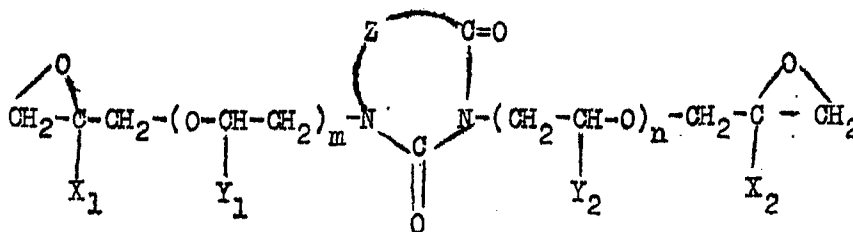
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES DIGLICIDILICOS", a favor de la firma suiza GIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

DECLINADO

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos éteres diglicidilicos de la fórmula general



5.

en la que

X₁, X₂, Y₁ e Y₂ significan cada uno un átomo de hi-

**POOR
QUALITY**



drógeno o un grupo metílico;

Z significa un radical bivalente exento de nítrógeno, el cual es necesario para completar un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, substituido o no; y

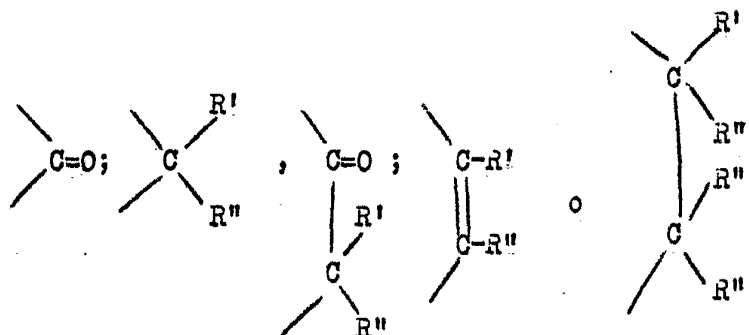
5.

m y n significan cada uno un número entero por valor de 0 a 30, y preferentemente, de 0 a 4, aunque la suma de m y n debe importar a lo menos 1.

10.

El radical Z de la fórmula (I) consta de preferencia únicamente de carbono e hidrógeno o de carbono, hidrógeno y oxígeno. Puede ser, por ejemplo, un radical de las fórmulas

15.



donde

R', R'', R''' y R'''' pueden, independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o, por ejemplo, un radical alquílico,

20.

un radical alquénílico, un radical cicloalquílico o un radical (eventualmente substi-

373376

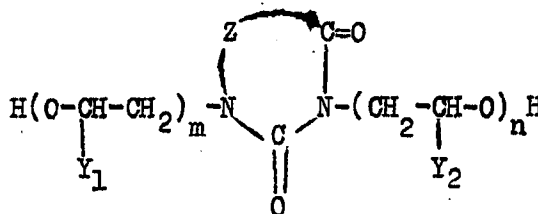
- 3 -



tuído) fenílico:

Los nuevos éteres diglicídíflicos de la fórmula (I) pueden prepararse haciendo reaccionar de manera ya conocida, en una o varias etapas, compuestos de la fórmula general

5:



(II)

donde

10: Y_1 , Y_2 ; Z , m y n tienen el mismo significado que en la fórmula (I),

con una epihalogenhidrina o beta-metilepihalogenhidrina (como, por ejemplo, epiclorohidrina, beta-metilepiclorohidrina o epibromohidrina).

15: En el procedimiento de una sola etapa, la reacción de epihalogenhidrina con un compuesto de la fórmula (II) se realiza en presencia de álcali y como tal se emplea preferentemente hidróxido sódico o potásico. En este procedimiento de una sola etapa, la epiclorohidrina que se aporta para la reacción según el invento puede estar reemplazada; total o parcialmente, por diclorohidrina, la cual en las condiciones del procedimiento y con la respectiva adición de álcali, se convierte intermediariamente en epiclorohidrina y luego reacciona como tal con el monoalcohol

20:



o dialcohol de la fórmula (II). En el procedimiento de dos etapas, que se emplea con preferencia, se adiciona en una primera etapa el compuesto de la fórmula (II) con una epihalogenhidrina, en presencia de catalizadores ácidos o básicos, para formar el éter halogenhidrínico, y a continuación, en una segunda etapa, se deshidrohalogena éste por medio de álcalis (como hidróxido potásico o hidróxido sódico), convirtiéndolo en el éter glicídico.

En calidad de catalizadores ácidos son aptos particularmente en el procedimiento de las dos etapas los ácidos de Lewis (como, por ejemplo, AlCl_3 , SbCl_5 , SnCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 y sus complejos con compuestos orgánicos).

La reacción puede acelerarse también por adición de otros catalizadores apropiados; por ejemplo, hidróxidos alcalinos (como el hidróxido sódico) y haluros alcalinos (como el cloruro de litio, el cloruro potásico, y el cloruro, el bromuro y el fluoruro sódicos).

De preferencia, los nuevos éteres glicídicos de la fórmula (I) acordes con este invento se preparan haciendo reaccionar una epihalogenhidrina (preferentemente, epiclorohidrina) en presencia de un catalizador básico (como, de preferencia, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria) con un compuesto de la fórmula (II) y tratando con agentes disociadores

373376

- 5 -



de haluro de hidrógeno el producto resultante, provisto de grupos halogenhidrónicos.

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

5. - las aminas terciarias, como
 - la trietilamina,
 - la tri-n-propilamina,
 - la bencildimetilamina,
 - la N,N'-dimetilanilina y
10. - la trietanolamina;
- las bases amónicas cuaternarias, como
 - el hidróxido de benciltrimetilamonio;
- las sales amónicas cuaternarias, como
 - el cloruro de tetrametilamonio,
 - 15. 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
20. - las sales de trialquilhidrazonio,
 - como el yoduro de trimetilhidrazonio.

En calidad de catalizadores son aptos también los



5. 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 sulfato sódico o los mercaptanos.

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

10. el sulfuro de dietilo,
el sulfuro de beta-hidroxietiletilo,
el sulfuro de beta-hidroxipropiletilo,
el sulfuro de omega-hidroxi-tetrametilenetilo,
el tiodiglicol,
el éter mono-beta-cianoetiltioglicólico,
el sulfuro de dibencilo,
15. el sulfuro de benciletilo,
el sulfuro de bencilbutilo,
el yoduro de trimetilsulfonio,
el cloruro de tris-(beta-hidroxietil)-sulfonio,
el bromuro de dibencilmetilsulfonio,
20. el yoduro de 2,3-epoxipropilmetiletilsulfonio,
el sulfuro de dodecilmetilo y
el ditiano.

25. Para la deshidrohalogenación se emplean normalmente álcalis fuertes, como hidróxido sódico anhidro o lejía acuosa de sosa cáustica; pero pueden emplearse tam-

373376

- 7 -



bién otros reactivos alcalinos, como el hidróxido potásico, el hidróxido cálcico, el hidróxido sódico o el carbonato potásico.

5. 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 %).
- 10.

15. En calidad de epihalogenhidrinas entran en cuenta la epibromohidrina, la beta-metilepiclorohidrina y, sobre todo, la epiclorohidrina. Se logran buenos rendimientos cuando se emplea un exceso de epiclorohidrina, y de preferencia 4 a 40 moles de epiclorohidrina por cada grupo de hidroxilo o NH. Durante la primera reacción, antes de la adición del álcali, se produce ya una epoxidación parcial del éter bis-clorohidrílico de un compuesto de la fórmula (II). 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.
- 20.

373376

- 8 -



Los nuevos éteres diglicidílicos 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.

5. En calidad de endurecedores cabe mencionar, por ejemplo:
- aminas o amidas, como las aminas alifáticas y aromáticas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo
15. la monoetanolamina,
la etilendiamina,
la hexametilendiamina,
la trimetilhexametilendiamina,
la dietilentriamina,
la trietilentetramina,
20. la tetraetilenpentamina,
la N,N-dimetilpropilendiamina-1,3,
la N,N-dietilpropilendiamina-1,3,
el bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano,
la 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexilamina
25. ("isoforondiamina");

373376



- las bases Mannich, como
el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;
- la m-fenilendiamina,
la p-fenilendiamina,
5. el bis-(4-aminofenil)-metano,
la bis-(4-aminofenil)-sulfona y
la m-xilidendiamina;
- la N-(2-aminoetil)-piperacina;
- los aductos de acrilonitrilo o monoepóxidos (como
10. óxido de etileno u óxido de propileno) a polialqui-
lenpoliaminas (como la dietilentriamina o la trie-
tilentetramina);
- los aductos a base de poliaminas (como la dietilen-
triamina o la trietilentetramina) en exceso y polie-
15. póxidos, como
los éteres poliglicídílicos de diometano;
- las cetiminas, por ejemplo a base de acetona o me-
tiletilcetona y bis-(p-aminofenil)-metano;
- los aductos de monofenoles o polifenoles y poliaminas;
- 20. - las poliamidas, en particular las que proceden de
poliaminas alifáticas (como la dietilentriamina o
la trietilentetramina) y ácidos grasos insaturados,
dimerizados o trimerizados, como el ácido graso de



- aceite de linaza dimerizado ("VERSAMID");
- los polisulfuros polímeros ("THIOKOL");
 - la dicianđiamida,
las resinas de anilina y formaldehido;
 - 5. - los fenoles polivalentes, por ejemplo
resorcina,
2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano o
las resinas de fenol-formaldehido;
 - el trifluoruro de boro y sus complejos con com-
puestos orgánicos, como los complejos de BF_3 -éter
10. y los complejos de BF_3 -amina (por ejemplo, el com-
plejo de BF_3 -monoetilamina);
 - el complejo de acetoacetanilida- BF_2 ;
 - el ácido fosfórico;
 - 15. - el fosfito de trifenilo;
 - los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídri-
dos, por ejemplo
el anhídrido ftálico,
el anhídrido delta⁴-tetrahidroftálico,
20. el anhídrido hexahidroftálico,
el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidrof-
tálico,

373376

- 11 -



5. el anhídrido metil-3,6-endometilen-delta⁴-
tetrahidroftálico (= anhídrido de metilna-
dic),
el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometi-
len-delta⁴-tetrahidroftálico,
el anhídrido succínico,
el anhídrido adípico,
el anhídrido acelaico,
el anhídrido sebácico,
10. el anhídrido maleico y
el anhídrido dodecenil-succínico;
- y el dianhídrido piromelítico o las mezclas de
dichos anhídridos.

15. En el endurecimiento pueden incluirse además ace-
leradores del endurecimiento; cuando se emplean como endu-
recedores poliamidas, diciandiamida, polisulfuros políme-
ros o anhídridos policarboxílicos, son aptos como acele-
radores, por ejemplo: las aminas terciarias, sus sales o
los compuestos amónicos cuaternarios, como el 2,4,6-tris-
20. (dimetilaminometil)-fenol, la bencildimetilamina, el 2-etil-
4-metil-imidazol, la 4-amino-piridina y el fenolato de
triamilamonio; además de los alcoholatos de metal alcalino,
como, por ejemplo, el hexantriolato sódico. En el endure-
cimiento con aminas pueden utilizarse como aceleradores,
25. por ejemplo, mono- o poli-fenoles (como el fenol o el dio-
metano), el ácido salicílico o sulfocianuros.



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 y similares, o en "estructuras planas" como estratificaciones, recubrimientos, películas de barniz o adherencias.

Según el endurecedor que se elija, el endurecimiento puede realizarse a la temperatura del ambiente (18 a 25° C) o a temperatura más alta (por ejemplo, de 50 a 180° C).

Si se quiere, el endurecimiento puede efectuarse también en dos etapas, interrumpiendo al principio prematuramente la reacción de endurecimiento o efectuando la primera etapa a temperatura sólo moderadamente alta, con lo que se obtiene un precondensado endurecible (llamado "etapa B"), todavía fusible y soluble, a base del componente de epóxido y del componente de endurecedor. Tal precondensado puede servir, por ejemplo, para la preparación de "prepregs", masas para prensa o polvos de sinterización.

Dado que los nuevos éteres diglicidílicos constituyen líquidos de viscosidad más o menos baja, se prestan también admirablemente como diluentes reactivos para las resinas epóxidas y pueden por lo tanto emplearse ventajoso-

- 13-373376



samente en mezcla con otros compuestos diepóxidos o poliepóxidos endurecibles. Como tales cabe citar, por ejemplo:

- los éteres poliglicidílicos de alcoholes polivalentes, como
 - 5. los polietilenglicoles,
 - los polipropilenglicoles o
 - el 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano;
- los éteres poliglicidílicos de fenoles polivalentes, como
 - 10. el 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano (= diómetano),
 - el 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dibromo-fenil)-propano,
 - la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona,
 - 15. el 1,1,2,2-tetrakis-(4-hidroxifenil)-etano; o
- los productos de condensación, preparados en medio ácido, de formaldehído con fenoles, como
 - las fenol-novolacas o
 - las cresol-novolacas;
- 20. - los ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, como, por ejemplo,
 - los ésteres diglicidílicos de ácido ftálico,
 - los ésteres diglicidílicos de ácido isoftálico,
 - los ésteres diglicidílicos de ácido tetrahidrof-
 - 25. tálico o



los ésteres diglicídicos de ácido hexahidrof-
tálico;

- el isocianurato de triglicídilo,
- la N,N'-diglicídil-5,5-dimetil-hidantoína,
- 5. - los aminopoliepóxidos, como los que se obtienen por deshidrohalogenación de los productos de reacción de epihalogenhidrina y aminas primarias o secundarias, como:
 - la anilina o
 - 10. el 4,4'-diaminodifenilmetano;
- y los compuestos alicíclicos que contienen varios grupos epóxidos, como:
 - el diepóxido de vinilciclohexano,
 - el diepóxido de dicitlopentadieno,
 - 15. el éter bis-(3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-ílico) de etilenglicol,
 - el carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano,
 - el carboxilato de (3',4'-epoxi-6'-metilciclohexilmetil)-3,4-epoxi-6-metilciclohexano,
 - 20. el éter bis-(2,3-epoxiciclopentílico) o
 - el 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxa-spiro-(5,5)-9,10-epoxi-undecano.

Si se quiere, pueden emplearse al mismo tiempo

373376

- 15 -



5. otros diluentes reactivos conocidos, como, por ejemplo: el óxido de estireno, el éter butilglicidílico, el éter isooctil-glicidílico, el éter fenil-glicidílico, el éter cresil-glicidílico y los ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos sintéticos muy ramificados, principalmente terciarios ("CARDURA E").

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 planas) y que contienen los éteres diglicidílicos de este invento, eventualmente junto con otros compuestos diepóxidos y poliepóxidos y asimismo endurecedores para las resinas epoxidas, como poliaminas o anhídridos policarboxílicos.

15. Los diepóxidos de este invento, o respectivamente sus mezclas con otros compuestos poliepóxidos y/o 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, reguladores de la fluencia, agentes tixotropantes, materias ignífugas y desmoldeadores.

20. En calidad de agentes extensores, agentes de refuerzo, agentes de relleno y pigmentos que pueden introducirse en las mezclas endurecibles de este invento cabe señalar, por ejemplo: el alquitrán de hulla, el bitumen, las
- 25.



- fibras textiles, las fibras de vidrio, las fibras de amianto, las fibras de boro, las fibras de carbono, la celulosa, el polvo de polietileno, el polvo de polipropileno, el polvo de cuarzo, los silicatos minerales (como mica, polvo de
5. amianto y polvo de esquisto), el caolín, el trihidrato de óxido de aluminio, la creta en polvo, 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, los colores de óxido (como
10. el óxido de hierro) o el polvo metálico (como el polvo de aluminio o el polvo de hierro).

- 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,
15. la acetona, la metiletiletona, el alcohol diacetónico y los éteres monometilético, monoetilético y monobutílico de etilenglicol.

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

- En calidad de agentes de fluencia ("flow control agents") en la utilización de las mezclas endurecibles, sobre
25. todo para la protección de las superficies, pueden agregarse,

373376



- 17 -

por ejemplo, siliconas, acetobutirato de celulosa, polivinilbutiral, ceras, estearatos, etcétera (los cuales pueden también hallar empleo en parte como desmoldeadores).

5. Especialmente para el empleo en el campo de los barnices, estos compuestos diepóxidos pueden además esterificarse parcialmente, de manera conocida, con ácidos carbóxicos, 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.
- 10.

La preparación de las mezclas endurecibles de este invento puede llevarse a cabo de la manera ordinaria con ayuda de equipos mezcladores conocidos (agitadores, amasadoras, calandrias, etcétera).

15. Las mezclas de resina epóxida endurecibles de este invento hallan aplicación sobre todo en los campos de la protección de las superficies, de la electrotécnica, de los procedimientos de laminación y de la arquitectura. En formulación ajustada en cada caso a la finalidad especial, de uso, se las puede emplear, con rellenos o sin ellos y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como pinturas, barnices, masas para prensa, polvos de sinterización, resinas de inmersión, resinas para colada, formulaciones para fundición inyectada, resinas de impregnación y aglutinantes, adhesivos, resinas para herramientas, resinas para
- 20.
- 25.



laminación, masas para obturar y espatular, masas para el recubrimiento del suelo y aglomerantes para agregados minerales.

- En los ejemplos que siguen, en tanto no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Los volúmenes y las partes en peso se refieren entre sí como el mililitro y el gramo.
- 5.

- Para establecer las propiedades mecánicas y eléctricas de las mezclas endurecibles que se describen en los ejemplos que siguen, se prepararon para la determinación de la resistencia a la flexión, el doblamiento, la resistencia a la flexión por impacto y la absorción de agua placas de 92 x 41 x 12 mm. Los cuerpos de ensayo (60 x 10 x 4 mm) para determinar la absorción de agua y para la prueba de flexión y de flexión por impacto (VSM 77 103 y VSM 77 105) se recortaron de las placas.
- 10.
- 15.

- Para determinar la estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 53 458) se colaron en cada caso cuerpos de ensayo que medían 120 x 15 x 10 mm.
- 20.

Para determinar la resistencia al arco voltaico y la resistencia a las corrientes de fuga (VDE 0303) se colaron placas que medían 120 x 120 x 4 mm.

573376

- 19 -



Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

- Se calientan a 105° C 60,2 g (0,2 moles) de ácido 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dietil-barbitúrico y luego se añaden en el curso de una hora, a gotas y agitando bien, 0,4 cc de solución de eterato dietílico de trifluoruro bórico al 47 % en éter dietílico más 37,0 g (0,4 moles) de epíclorohidrina. A continuación se agita a 105° C por 2 horas todavía, se enfría hasta 60° C y se agregan a la mezcla reaccional 300 cc de tolueno. A 60° C, en vacío débil de chorro de agua y agitando bien, se le instilan luego 41,6 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %, mientras se separa aceotrópicamente por destilación en circuito el agua que se halla en la mezcla reaccional.
- 5.
- 10.
15. Se trata luego la mezcla reaccional con 150 cc de epíclorohidrina, se la filtra se la concentra a 60° C y en vacío de chorro de agua y a continuación se la seca a 60° C hasta constancia del peso. Se obtiene, con 13 % de rendimiento, una resina amarilla, límpida, con 2,46 equivalentes de epóxido por kg (= 50,6 % de la teoría).
- 20.



Ejemplo 2

Se trata a 100° C con 2,50 cc de tetracloruro de estaño una solución de 65,0 g (0,3 moles) de 1,3-di-(beta hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína en 150 cc de dioxano. En la solución, bien agitada, se instilan a

- 5. 100-105° C y en el curso de 2 horas 55,5 g (0,6 moles) de epiclorohidrina. Se agita por una hora todavía a 105° C y luego se enfría hasta 60° C y, agitando bien se añaden en seis porciones y en el curso de 30 minutos 36,70 g (0,9 moles) de sosa cáustica en polvo. Se agita por
- 10. 10 minutos todavía, a 60° C, y se enfría. Luego se filtra la mezcla reaccional se concentra la solución en vacío de chorro de agua y a 60° C y a continuación se la seca a 60° C y en vacío de 10⁻¹ Torr. Se obtienen 56,0 g (56,9 % de la teoría) de una resina tenaz, de color amarillo claro, con 3,70 equivalentes de epóxido por kg (lo
- 15. que corresponde al 60,6 % de la teoría) y un contenido total de cloro de 6,50 %.

Ejemplo 3

- 20. Se agita a 90° C durante 4 1/2 horas una mezcla de 32,50 g (0,15 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína 925 g (10 moles) de epiclorohidrina 1,25 g de cloruro de tetraetilamonio. El contenido de epóxido de una muestra exenta de la epiclorohidrina re-

373376

- 21 -



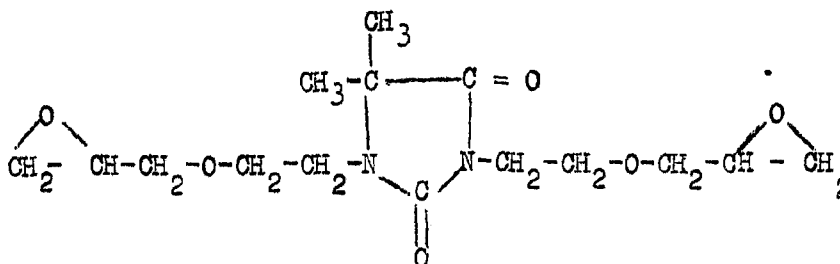
sulta luego de 2,30 equivalentes epoxídicos por kg.

- Se enfría la mezcla hasta 55° C, se le añaden 0,5 g de cloruro de tetraetilamonio, y agitando bien y en vacío débil de chorro de agua, se le instilan en el
5. curso de 1 1/2 horas 31,2 g de lejía acuosa al 50 % de sosa cáustica, mientras se aparta constantemente, por destilación aceotrópica recirculante, el agua que se halla en la mezcla reaccional. Después de la instilación, se prosigue destilando por 15 minutos todavía, se enfría
10. hasta la temperatura del ambiente, se filtra para separar la sal común precipitada y se sacude la solución epiclorohidráulica con 80 cc de agua. Después de separar la fase acuosa, se concentra la solución epiclorohidráulica a 60° C y en vacío de chorro de agua. A continuación se
15. seca el producto a 60° C y 10^{-1} Torr hasta constancia del peso.

- Se obtienen 49,0 g (= 99,8 % de la teoría) de una resina de color ocre claro, con un contenido de epóxido de 5,58 equivalentes epoxídicos por kg (93,2 % de la teoría) y una viscosidad de 350 centipoises a 25° C. El contenido de cloro del producto bruto es de 2,0 %.
20. Para purificarlo, se somete el producto a destilación en vacío; con presión de 0,22 Torr, hierve a 182-184° C. El contenido de epóxido del producto depurado es de 5,86 equivalentes por kg (lo que corresponde a 96,3 % de la teoría).
- 25.



El contenido de cloro es de 0,3 %. El espectro IR (infrarrojo) muestra la existencia de la estructura siguiente:



5.

Ejemplo 4

- Se agita a 115-117° C por 6 horas una mezcla de 32,5 g de 1,3-di-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoina y 925,0 g (10 moles) de epoclorohidrina. Luego se enfría hasta 60° C y agitando bien y en débil vacío de chorro de agua, se añaden 31,2 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %, en el curso de 2 horas y mientras se extrae continuamente como en el Ejemplo 3 el agua que se halla en la mezcla. Con la elaboración final según el
10. Ejemplo 3, se obtienen 46,6 g de una resina de color ocre (94,7 % de la teoría), con un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg. (lo que corresponde al
15. 87,8 % de la teoría), mientras el contenido total es de 1,40 %.

373376

- 23 -



Ejemplo 5

- Se agita a 114-117° C por 4 1/2 horas una mezcla de 32,5 g de 1,3-di-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoina 0,3180 g de cloruro de litio y 925 g de epíclorohidrina, se la enfría luego hasta 60° C y se le añaden
5. todavía 0,127 g de cloruro de litio. Agitando bien, a 60° C y con ligero vacío de chorro de agua, se instilan en el curso de 1 1/2 horas 31,2 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %. Al mismo tiempo se elimina continuamente por destilación aceotrópica recirculante el
10. agua que se halla en la mezcla reaccional. Por último, se elabora tal como se ha descrito en el Ejemplo 3. Se obtiene, con 100 % de rendimiento, una resina de color anaranjado claro, que tiene un contenido de epóxido de 4,73 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde
15. al 77,5 % de la teoría) y una viscosidad de 380 centipoises a 25° C.

Ejemplo 6

- Se agitan a 90° C durante 5 horas 48,9 g (0,2 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoina 1,65 g de cloruro de tetraetilamonio y 740 g de epíclorohidrina. Luego se enfría hasta 57° C, se añaden 0,66
20. g de cloruro de tetraetilamonio, y con destilación aceotrópica recirculante y separación del agua, se instilan

373376

- 24 -



en el curso de 2 horas y mientras se agita bien 41,6 g (0,52 moles) de lejía de sosa cáustica al 50 %.

5. La elaboración final según el Ejemplo 3 da, con rendimiento del 89,2 % (63,6 g), una resina amarilla que tiene 4,33 equivalentes epoxídicos por kg (77,2 % de la teoría).

Ejemplo 7

10. Se agitan a 90° C durante 4 horas 16,5 g (0,097 moles) de 3-beta-hidroxietil-6-metiluracilo 359,0 g de epiclorohidrina y 0,8050 g (alrededor del 5 % molar) de cloruro de tetraetilamonio. Se origina así una solución límpida de color amarillo pálido.

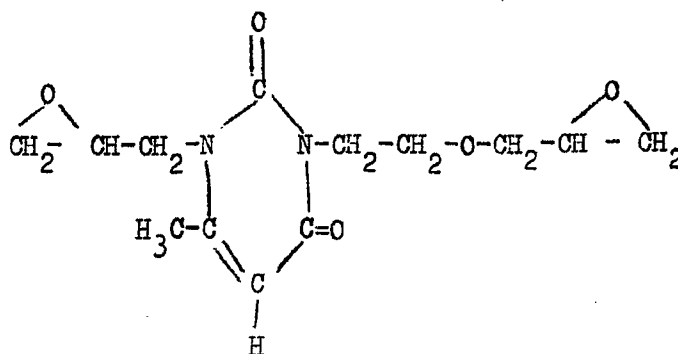
15. Se añaden entonces todavía 0,3210 g (2 % molar) de cloruro de tetraetilamonio y, agitando, en vacío de chorro de agua y en el curso de 1 1/2 horas, se instilan 20,2 g (0,2525 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %, mientras se extrae continuamente por destilación azeotrópica recirculante el agua que se halla en la mezcla reaccional. Después de la ulterior elaboración según el Ejemplo 3, se obtienen 23,9 g (87,3 % de la teoría) de una resina viscosa de color ambarino y con un contenido de epóxido de 5,52 equivalentes epoxídicos por kg (78,3 %
- 20.

373376

- 25 -



- de la teoría). El espectro IR (infrarrojo) muestra además de las absorciones del epóxido, entre otras cosas por la presencia de la absorción de C-O-C en 9,0 a 9,1 micras y por la ausencia de la absorción de N-H-amida en 3,1 a 3,2 micras, que se trata principalmente del producto siguiente:
- 5.



10.

Ejemplo 8

Se agita a 100° C durante 7 horas, una mezcla de 32,5 g (0,15 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoina 638 g (6 moles) de beta-metilepiclorohidrina y 2,48 g de cloruro de tetraetilamonio.

15.

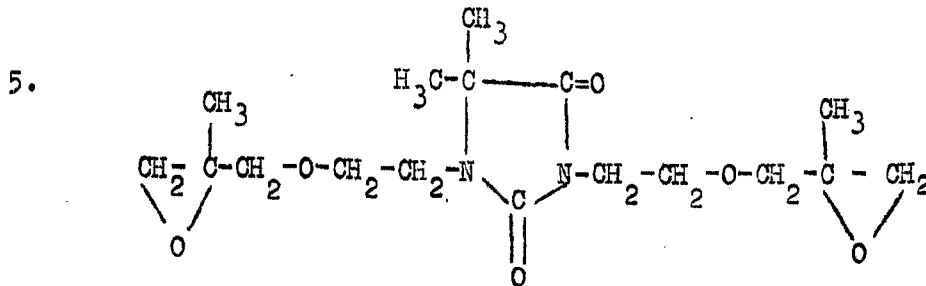
Luego se enfría hasta 60° C, se añaden 31,2 g (0,39 moles) de lejía de sosa cáustica al 50 %, agitando bien y mientras se separa el agua por el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 3, y se procede a la elaboración final según el Ejemplo 3.

20.

Se obtienen 53,5 g (100 % de la teoría) de un



aceite de color amarillo pálido y con 4,46 equivalentes de epóxido por kg (79,4 % de la teoría). El producto, constituido principalmente por material de la fórmula



10. puede purificarse por destilación. Se obtiene un aceite incoloro, poco viscoso y con el punto de ebullición de 176-178° C a 0,15 Torr. El contenido de epóxido es de 5,18 equivalentes epoxídicos por kg (92 % de la teoría).

Ejemplo 9

15. Se agita a 114-117° C, durante 4 horas, una mezcla de 17,5 g (0,0547 moles) de ácido 1,3-di-(betahidroxietil)-5-etil-5-fenil-barbitúrico 202 g de epíclorohidrina y 0,45 g de cloruro de tetraetilamonio. Luego se enfría hasta 60° C, se añaden 11,4 g de lejía de sosa cáustica al 50 %, mientras se agita bien y se separa el agua por el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 3, y se procede a la elaboración final según el Ejemplo 3. Se obtienen 14,7 g (65,5 % de la teoría) de una resina viscosa, de co-
- 20.

373376

- 27 -



lor amarillo claro y con el contenido de epóxido de 2,65 equivalentes epoxídicos por kg.

Ejemplo 10

5. Se agita a 90° C durante 5 horas una mezcla de 19,7 g (0,05 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxietoxietoxietil)-5,5-dimetil-hidantoína 230 g de epiclorohidrina y 0,4 g de cloruro de tetraetilamonio. Luego se enfría hasta 55° C y se añaden 10,4 g (0,13 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 % en el curso de 1 1/2 horas, mientras se agita bien y se extrae constantemente el agua de la circulación (según el Ejemplo 3). A continuación se procede a la elaboración final según el Ejemplo 3, pero omitiendo aquí el lavado con agua.

15. Se obtienen 24,8 g (98 % de la teoría) de una resina de color ambarino, poco viscosa y con el contenido de epóxido de 3,18 equivalentes epoxídicos por kg (80,2 % de la teoría). Esta resina es completamente soluble en agua, etanol, cloroformo, etcétera. El espectro IR (Infrarrojo) muestra que se ha originado el éter diglicídico de la 1,3-di-(beta-hidroxietoxietoxietil)-5,5-dimetil-hidantoína.

20.

Ejemplo 11a) Ensayo de laboratorio:

5. Se agita a 90° C durante 1 1/2 horas una mezcla de 660 g (1,852 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína 3268 g (35,3 moles) de epícloro-hidrina y 14,68 g de cloruro de tetrastilamonio y a continuación se la enfría hasta 60° C. Con agitación intensa, se instilan despacio a 60° C, en el curso de 2 horas, 612 g de lejía de sosa cáustica al 50 %, mientras se elimina continuamente por destilación aceotrópica recirculante, a presión de 60-90 Torr, el agua que se halla en la mezcla reaccional. Terminada la adición de la lejía, se prosigue la destilación aceotrópica por 20 minutos
10. todavía, se separa por filtración la sal común que se ha originado durante la reacción y se la lava con 100 cc de epíclorohidrina. Las soluciones epíclorohidricas, combinadas, se sacuden con 300 cc de agua y, después de separar la fase acuosa, se concentra la fase orgánica a 60° C/20 Torr y luego se la trata a 60° C/0,03 Torr hasta que
15. el peso se mantiene constante.
- 20.

25. Se obtiene, con un rendimiento del 94 % (903 g) una resina tenue, que tiene un contenido de epóxido de 5,61 equivalentes por kg (100 % de la teoría). La viscosidad de la resina a 20° C es de 630 centipoises, y el contenido total de cloro, de 0,9 %.

373376

- 29 -



b) Ensayo piloto:

En un caldero de agitación con embudo de goteo, cascada, dispositivo extractor y bomba de vacío se calientan a 90° C, agitando 9,76 kg (40 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína, 48,34 kg (522,6 moles) de epíclorohidrina y 143,7 g (1,47 % calculado respecto al diol) de cloruro de tetrametilamonio y se mantiene dicha temperatura por 1 1/2 horas. Luego se instilan a 60° C, con presión de 60 a 70 Torr y con exclusión constante del agua, 9,05 kg (113,14 moles) de lejía de sosa caústica al 50 %, en el curso de 2 horas. A continuación se deja terminar la reacción por 10 minutos todavía, se enfría hasta 30° C y, para eliminar la sal común, se deslía en la mezcla 10 litros de agua, se separa ésta y se lava la fase orgánica dos veces con 4 litros cada vez de solución al 5 % de dihidrofosfato sódico. Se pasa a un caldero limpio la fase orgánica separada y se destila en él la epíclorohidrina a 66° C y 200 Torr. Para eliminar los vestigios de porciones volátiles, se calienta luego a 107° C en vacío de 18 Torr, durante 20 minutos. A continuación se filtra la resina por un nuche de presión. Se obtienen 13,75 kg (96,5 % de la teoría) de éter diglicídico técnico de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína. El contenido de epóxido es de 5,80 equivalentes por kg y el contenido total de cloro es de 0,65 %.



Ejemplo 12

- Se agitan a 90° C, durante 2 horas, 600 g (2,222 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo y 2452 g (26,5 moles) de epíclorohidrina, junto con 10,97 g de cloruro de tetraetilamonio. La mezcla reaccional es desde el principio una solución límpida de color amarillo pálido. Se enfría luego la mezcla reaccional hasta 60° C y, agitando bien, se le instilan en el curso de 2 horas, despacio y con uniformidad, 461 g (5,77 moles) de lejía de sosa cáustica al 50 %. Al mismo tiempo se elimina constantemente y se separa el agua que se halla en la mezcla reaccional, mediante destilación aceotrópica recirculante a 60-90 Torr. Terminada la reacción, se enfría y se separa por filtración la sal común que se ha originado. Se lava esta sal con un poco de epíclorohidrina y las soluciones epíclorohidrínicas, combinadas, se lavan con 150 cc de agua para eliminar los residuos de sal común y de catalizador. Se separa la fase acuosa y se concentra la solución epíclorohidrílica a 60° C/20 Torr. A continuación, para eliminar los vestigios de componentes volátiles, se trata la solución a 60° C/0,08 Torr hasta constancia del peso.

Se obtienen 849 g (100 % de la teoría) de una resina límpida, débilmente ocre, con 5,03 equivalentes de epóxido por kg (96,1 % de la teoría). Esta resina de éter

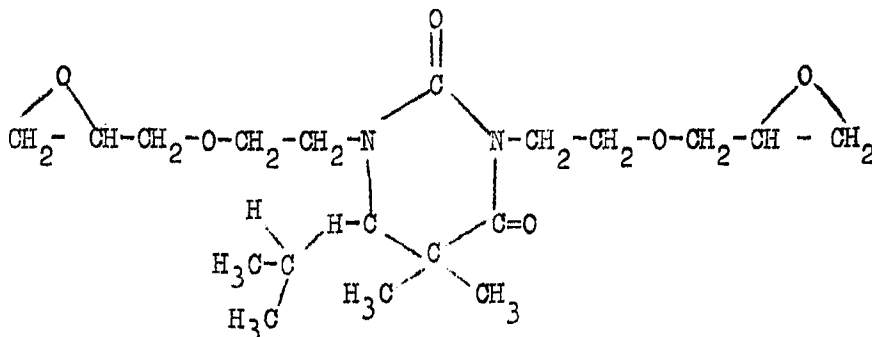


diglicídilico presenta una densidad de 1,1569 g a 20° C y su viscosidad según Höppler es a 20° C de 1570 centipoises. El contenido total de cloro del nuevo éter diglicídilico así preparado asciende a 1,3 %.

5. El espectro infrarrojo muestra, por la desaparición de las bandas de OH en 2,90 a 2,92 micras, la aparición de las bandas de C-O-C en 9,00 micras y la existencia de las bandas de la estructura de éter glicídilico, que el producto tiene la estructura que se expone más abajo.

10. También el espectro de resonancia magnética nuclear (60 Mc H-NMR, tomado en deuterocloroformo) muestra, entre otras cosas por la presencia de señales en $\delta = 2,50$ a 2,70 y $\delta = 2,70$ a 2,95 (emanantes de los grupos glicídilicos), que se ha originado en esencia una sustancia de la estructura siguiente:

15.



20.

Ejemplo 13

Se agita a 90° C durante 2 horas una mezcla de 657,2 g (2,2 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxipropil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidouracilo 2420 g de epiclo-
5. rohidrina y 10,83 g de cloruro de tetraetilamonio y a continuación se deshidrohalogena a 60° C con 453,5 g de lejía de sosa cáustica al 50 %, exactamente como se ha descrito en el Ejemplo 2, y se procede a la elaboración final.

Con rendimiento de 94,5 % (853,7 g), se obtiene
10. una resina viscosa. El contenido de epóxido es de 3,99 equivalentes por kg (82 % de la teoría).

Ejemplo 14

Se agitan a 90° C durante 2 horas 182 g (alrededor de 0,085 moles) de la 1,3-di-(beta-hidroxietilpolie-
15. toxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoína, junto con 312,5 g (3,37 moles) de epiclo-
rohidrina y 0,423 g de solución de cloruro de tetraetilamonio. A continuación se añaden en el curso de 2 horas y agitando enérgicamente 16,9 g de lejía de sosa cáustica al 50 %, mientras se aparta con-
20. tinuamente de la preparación, por destilación azeotrópica circulante, el agua que se halla en la mezcla reaccional; esto se efectúa a 80-82 Torr.

Terminada la destilación circulante, se separa

373376

- 33 -



por filtración el cloruro sódico que se ha originado durante la reacción, se concentra a 60° C/20 Torr el filtrado limpio y luego, para eliminar las últimas porciones volátiles, se le trata en vacío de 0,1 Torr y a 60° C hasta que el peso se mantiene constante.

5.

Se obtienen 185 g de una resina transparente y de color amarillo claro (100 % de la teoría con 22 unidades de óxido de etileno por átomo de nitrógeno), que tiene un contenido de epóxido de 0,903 equivalentes por kg (100 % de la teoría),

10.

La viscosidad de esta resina epóxida es de 700 centipoises a 25° C y su peso específico asciende a 1,1387 g/cc.

Los análisis dan los resultados siguientes:

15. peso molecular medio (ósmosis de tensión de vapor) =
1100 - 1200

Análisis elemental:

53,95 % de C

8,95 % de H

35,75 % de O

1,59 % de N

20.

< 0,3 % de cloro

El espectro infrarrojo muestra, además de absorciones débiles de carbonilo en 5,65 y 5,74 micras, que pro-



ceden de la hidantoína, sobre todo una absorción intensa en la zona de C-O-C entre 8,75 y 9,10 micras.

Ejemplo 15

5. Se agitan a 90° C durante 90 minutos 776,1 g (3 moles) de la 1,3-di-(beta-hidroxipropil)-5-isopropilhidantoína bruta, junto con 3885,0 g (42 moles) de epiclorohidrina y 14,85 g de cloruro de tetraetilamonio.

10. A continuación, agitando bien y despacio, se instilan en el curso de 2 1/2 horas 624,0 g (7,8 moles) de lejía de sosa cáustica al 50 %, mientras se aparta continuamente, por destilación azeotrópica circulante, el agua que se halla en la mezcla reaccional. Se separan 409 cc de agua (97,4 % de la teoría). Luego se exime la mezcla reaccional, por filtración, del cloruro sódico originado y se lava con un poco de epiclorohidrina el residuo de sal común.

15. Se sacude la fase líquida con 200 cc de agua y, después de separar la capa acuosa, se separa por completo la capa orgánica a 60° C y en vacío de chorro de agua y a continuación se la trata a 60° C y 0,3 Torr hasta que se establece la constancia del peso.

20.

Se obtienen 1000,0 g (90,0 %) de una resina epóxida tenaz, de color ocre claro y que presenta 4,17 equivalentes de epóxido por kg (77,4 % de la teoría). La resina



está constituida principalmente por 1,3-di-(betaglicidilo-
xipropil)-5-ixopropil-hidantoína.

Ejemplo 16

- Se agita a 90° C durante 2 horas una mezcla de
5. 149,9 g (0,55 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-
5,5-dietil-hidantoína, 814 g (8,8 moles) de epiclorohi-
drina y 2,49 g (3 % molar) de cloruro de tetraetilamonio.
Luego, con agitación intensa y a 60° C, se instilan despa-
cio y uniformemente en el curso de 2 horas 114,3 g (1,43
10. moles) de lejía de sosa cáustica al 50 %, mientras se eli-
mina continuamente por destilación azeotrópica recirculan-
te, a 70-90 Torr, el agua que se halle en la mezcla reac-
cional. Terminada la deshidrohalogenación, se filtra para
separar la sal común originada durante la reacción y se la
15. lava con un poco de epiclorohidrina.

- Las soluciones epiclorohidráulicas, combinadas,
se sacuden con 150 cc de agua para eliminar la sal común
y los residuos de catalizador. Se concentra luego la
fase orgánica a 60° C/20 Torr y a continuación se la seca
20. a 60° C/0,1 Torr hasta la constancia del peso.

Se obtienen 198,9 g (94,2 % de la teoría) de una
resina líquida, de color amarillo pálido y con un conte-
nido de epóxido de 4,83 equivalentes por kg (92,7 % de la



teoría). La viscosidad de este éter diglicidílico es de 1375 centipoises a 25° C (medida según DIN 53 015). El contenido total de cloro es de 0,9 %.

Ejemplo 17

5. Se agita a 90° C durante 1 1/2 horas una mezcla de 258,3 g (1 mol) de la 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5-etil-5-metil-hidantoína, 4,98 g de cloruro de litio y 1480 g de epiclorohidrina. Luego se pone en marcha a 60° C de temperatura interna y presión de 70-90 Torr una
10. destilación recirculante. Agitando intensamente, se instilan a continuación, en el curso de 2 horas, 208,0 g (2,60 moles) de lejía de sosa cáustica al 50 %, mientras se extrae constantemente el agua que se halla en la mezcla reaccional. Después del tratamiento con álcali,
15. se filtra la mezcla para separar la sal común, se lava ésta con un poco de epiclorohidrina y las soluciones epiclorohidráulicas, combinadas, se lavan con 200 cc de agua para eliminar los residuos de sal y de catalizador. Después de separar la fase acuosa, se concentra la capa orgánica a 60° C de temperatura del baño y 20 Torr. A continuación se seca a 60° C y 0,2 Torr hasta constancia del
20. peso.

Se obtienen 368 g (99,4 % de la teoría) de una resina límpida, poco viscosa y ligeramente amarillenta,

373376

- 37 -



que tiene 4,87 equivalentes de epóxido por kg (lo que corresponde al 90,4 % de la teoría).

Ejemplo 18

5. Se agita a 90° C durante 1 1/2 horas una mezcla de 32,5 g (0,15 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína, 167,0 g (1,8 moles) de epíclorohidrina y 0,746 g de cloruro de tetraetilamonio y luego se pone en marcha a 60° C una destilación en circuito. Agitando bien, se instilan en el curso de 2 horas 31,20 g (0,38 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %, mientras se segrega continuamente el agua que se halla en la mezcla reaccional. Se exime ésta por filtración del cloruro sódico originado y se la lava con 30 cc de agua. Después de separar la capa acuosa, se concentra a 60° C/20 Torr. A
10. continuación, para eliminar los últimos vestigios de porciones volátiles, se seca a 60° C y 0,2 Torr hasta constancia del peso. Con rendimiento de 97,1 % (48,0 g) se
15. obtiene el éter diglicídico de la 1,3-di-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína, con un contenido de 6,08 equivalentes epoxídicos por kg (100 % de la teoría) y un contenido total de cloro inferior a 0,7 %.
- 20.

Ejemplo 19

Se agita a 90° C durante 1 1/5 horas una mezcla de 366,3 g (1,5 moles) de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína, 2240,0 g (21 moles) de beta-metilepiclorohidrina y 7,45 g (3 % molar) de cloruro de tetraetilamonio. Luego se instilan despacio en el curso de 2 horas y a 60° C de temperatura interna 312,0 g de lejía de sosa cáustica al 50 %, mientras se separa continuamente por destilación azeotrópica recirculante el agua que se halla en la mezcla reaccional, lo cual se logra en un vacío de 60-90 Torr. Luego se filtra en caliente la mezcla reaccional y se lava con 100 cc de beta-metilepiclorohidrina para arrastrar el residuo de cloruro sódico.

Las soluciones combinadas se sacuden con 200 cc de agua y, después de la separación de ésta, se concentra por completo la fase orgánica a 60° C de temperatura del baño y en vacío de chorro de agua. A continuación, para eliminar los últimos vestigios de porciones volátiles, se trata la resina a 60° C y 0,1 Torr hasta constancia del peso. Se obtienen 462,5 g de la 1,3-di-(beta-metil-beta-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína (79,8 % de la teoría). El contenido total de cloro de la resina es de 0,7 %

573376

- 39 -



Ejemplo 20

5. Se agitan a 120° C 367,8 g (1,0 mol) de un éter diglicidílico, preparado técnicamente según el Ejemplo 6, de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína con un contenido de epóxido de 5,43 equivalentes por kg y luego se añaden 0,2 cc de lejía de sosa cáustica al 50 %. En el curso de una hora, se introducen por agitación 64,06 g de 5,5-dimetil-hidantoína, con lo que el contenido de epóxido es entonces de 2,82 equivalentes por kg. A continuación se agita por 2 horas todavía, a 10. 135° C, y se vierte en un recipiente frío la resina líquida caliente.

Se obtiene una resina epóxida preprolongada, tenaz, que tiene el contenido de epóxido de 2,35 equivalentes por kg (en teoría, 2,32 equivalentes por kg).

15.

Ejemplo 21

20. Se agitan a 120° C 172,5 g (0,5 moles) de un éter diglicidílico técnico, preparado según el Ejemplo 11, b), de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína con el contenido de epóxido de 5,79 equivalentes por kg. Se añaden 0,1 cc de lejía de sosa cáustica al 50 % y en el curso de una hora se introducen gradualmente por agitación 67,0 g (0,25 moles) de 1,1'-metilen-bis-5,5-dimetilhidantoína. Una muestra tomada entonces de la preparación



5. tiene 3,47 equivalentes de epóxido por kg. Se agita por 10 horas todavía, a 235-240° C, y se vierte la resina de color amarillo claro en un recipiente frío. El contenido de epóxido de esta resina epóxida preprolongada, tenaz y muy viscosa, es entonces de 2,08 equivalentes por kg (en teoría, 2,08 equivalentes por kg).

Ejemplo 22

10. Se agitan a 130° C 345 g (1,0 moles) de un éter diglicidílico técnico, preparado según el Ejemplo 11, b) de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoina con un contenido de epóxido de 5,79 equivalentes por kg. Se añaden 0,2 cc de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 % y en el curso de una hora se introducen gradualmente por agitación 92,2 g (0,5 moles) de 5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidouracilo. A cada adición del compuesto dihidouracilo la reacción se vuelve ligeramente exotérmica. Terminada la adición, el contenido de epóxido es de 3,69 equivalentes por kg. Se agita todavía por 14 horas, a 145-150° C, y luego se vierte en un recipiente frío la resina epóxida preprolongada, de color amarillo claro y transparente. El contenido de epóxido de esta resina es de 2,10 equivalentes por kg (en teoría, 2,28).

373376

- 41 -



Ejemplo 23

5. Se agitan a 130° C 333,3 g de una mezcla de 75 partes de 1,3-di-(beta-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína (preparada según el Ejemplo 11, b) y 25 partes de un 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxaspiro(5,5)-8,9-epoxi-undecano técnico (contenido de epóxido 6,10 equivalentes por kg; viscosidad a 25° C, 15 500 centipoises), con el contenido de epóxido de 6,0 equivalentes por kg, y en el curso de 2 horas se añaden en pequeñas porciones 134,2 g de 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetilhidantoína) y 19,2 g de anhídrido hexahidroftálico. La reacción es exotérmica. Después de la adición, se agita durante una hora todavía, a 165° C, y se vierte la resina sobre una chapa. La resina epóxida prealargada, límpida y de color amarillo claro, que así resulta tiene 1,71 equivalentes de epóxido por kg y un punto de reblandecimiento de 68 a 70° C.
- 10.
- 15.

Ejemplo 24

20. Se calientan a 135° C, con agitación, 690 g de la 1,3-di-(beta-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína técnica preparada según el Ejemplo 11, b), se añaden 0,6 g de cloruro de tetraetilamonio y en el curso de una hora, se agregan en pequeñas porciones 228,3 g de bisfenol A (diometano). La reacción es ligeramente exotérmica. Se agita una hora todavía, a 140° C, y a continuación se enfría



la resina. Se obtiene un producto tenaz, muy viscoso y con 2,17 equivalentes de epóxido por kg (en teoría, 2,25 equivalentes por kg).

Ejemplos de empleo

5.

Ejemplo I

- A partir de 68 partes de 1,3-di-(betaglicidiloxietil)-5,5-dimetil-hidantoína (preparada según el Ejemplo 3) y 51,2 partes de anhídrido hexahidroftálico, se prepara a 40° C una mezcla homogénea, límpida y ligeramente amarillenta. Esta mezcla, que tiene muy poca viscosidad, se cuele en un molde de aluminio que mide 95 x 41 x 12 mm (espesor de la pared, 0,15 mm) y que se ha caldeado previamente a 80° C). El endurecimiento se efectúa en 1 hora a 80° C + 4 horas a 120° C + 15 horas a 150° C. La probeta de color amarillo pálido que así se obtiene es de transparencia nítida y en el ensayo de flexión da los resultados siguientes:

Doblamiento en la rotura (VSM 77 103)	11,2	mm.
Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	13,8	kg/mm ²

373376

- 43 -



Ejemplo II

Se agita a 40° C una mezcla de 120 g de la resina de éter glicídico preparada según el Ejemplo 12, 1,3-di-(beta-glicidiloxietil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrou-
 5. racilo, con 144,7 g de anhídrido hexahidroftálico, hasta formar una solución homogénea, que se endurece en moldes de aluminio durante 2 horas a 80° C + 2 horas a 120° C + 15 horas a 150° C. Las probetas de transparencia nítida que así resultan presentan las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM)	13,22	kp/mm ²
10.	Doblamiento (VSM)	9,9	mm
	Absorción de agua fría (4 días a 20° C)	0,53	%
	Resistencia a las corrientes de fuga (VDE)		grado KA3c
	Resistencia al arco voltaico (VDE)		grado L4
	Factor de pérdida dieléctrica		
15.	tg δ (50 Hz)		
	a 20° C	0,008	
	a 50° C	0,008	
	Tensión disruptiva (VDE)	207	KV/cm
	Resistencia específica (VDE) a 20° C	4,5.10 ¹⁶	Ω.cm

573376



Ejemplo III

60 g de la resina de éter diglicidílico preparada según el Ejemplo 12, 1,3-di-(beta-glicidiloxietil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo, se agitan a 100° C con 37,8 g de anhídrido ftálico, hasta formar una mezcla homogénea que se cuela en moldes de aluminio y se endurece en las condiciones que se han indicado para el endurecimiento en el Ejemplo A. El tiempo de gelificación es de 15 minutos a 100° C. Se obtienen probetas de las propiedades mecánicas siguientes:

10.	Resistencia a la flexión (VSM)	15,37	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM)	9,4	mm
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN)	74	°C
15.	Absorción de agua fría (4 días a 20° C)	0,49	%

Ejemplo IV

A partir de 100 g de la resina epóxida técnica preparada según el Ejemplo 12 y 12,2 g de trietilentetramina, se prepara por agitación a la temperatura ambiente una mezcla homogénea, que se cuela en un molde de aluminio (10 x 40 x 120 mm; espesor de la pared, 0,1 mm aproximadamente) y se endurece a 40° C en 24 horas. La probeta presenta las propiedades siguientes:

373376

- 45 -



Resistencia a la flexión (VSM)	10,06	kp/mm ²
Doblamiento (VSM)	7,9	mm
Resistencia a la flexión por im-		
pacto (VSM)	29,54	cmkp/cm ²

5.

Ejemplo V

Se elabora una mezcla homogénea, a 45^o C, con 250,5 g de la resina de éter diglicidílico preparada según el Ejemplo 13 (1,3-di-(beta-glicidiloxipropil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo) y 131,5 g de anhídrido hexahidroftálico y se la endurece en moldes de aluminio según el programa de temperatura que se ha expuesto en el Ejemplo A. Los cuerpos moldeados resultantes presentan las propiedades siguientes:

15.	Resistencia a la flexión (VSM)	8,40	kp/mm ²
	Resistencia a la flexión por im-		
	pacto (VSM)	6,54	cmkp/cm ²
	Estabilidad de la forma en calien		
	te según Martens (DIN)	57	°C
	Tensión disruptiva (VDE 0303)	226,5	kV/cm
20.	Factor de pérdida dieléctrica		
	tg δ (50 Hz) a 20 ^o C	0,007	
	Constante de dielectricidad		
	(DIN 53 483) a 20 ^o C	3,60	
	Resistencia específica (VDE 0303)		
25.	a 20 ^o C	4,5.10 ¹⁶	Ω.cm

573376



Resistencia al arco voltaico (ASTM 495)

(valor medio de 5 mediciones)

75,0 segundos

Ejemplo VI

5. a) A 80° C, se mezclan 75 partes de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína (resina epóxida A, preparada según el Ejemplo 11, a) con 25 partes de 3',4'-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol (resina epóxida B), 90 partes de anhídrido hexahidroftálico y 6 partes de hexantriolato sódico. Se cuele la
10. mezcla en moldes calentados a 30° C y se la deja gelificar a esta temperatura por 4 horas. Después de la gelificación, los cuerpos de colada se endurecen durante 14 horas a 140° C. Dimensiones de los cuerpos de colada: 140 x 40 x 10 mm.
15. b) A 80° C, se mezclan 60 partes de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína con 40 partes de 3',4'-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol, 90 partes de anhídrido hexahidroftálico y 6 partes de hexantriolato sódico. Se elabora la mezcla en cuerpos
20. de colada como en a).
- c) A 80° C, se mezclan 100 partes de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína con 85 partes de anhídrido hexahidroftálico y 6 partes de hexantriolato sódico. Se elabora la mezcla en cuerpos de colada como

373376

- 47 -



en a).

- d) A 80^o C, se mezclan 100 partes de 3',4'-epoxi-hexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol con 45 partes de anhídrido hexahidroftálico y 6 partes de hexantriolato sódico. Se elabora la mezcla en cuerpos de colada como en a).

Las propiedades mecánicas de los cuerpos de colada obtenidos en a) a d) de este Ejemplo VI pueden verse en el resumen siguiente:

	<u>a)</u>	<u>b)</u>	<u>c)</u>	<u>d)</u>
10. Proporción molar de resina epóxida A: resina epóxida B	2:1	1:1	1:0	0:1
Resistencia a la flexión (VSM en kp/mm ²)	17	14	14	6
Doblamiento (VSM) en mm	11	7	7	2
Resistencia a la flexión por impacto (VSM) en cmkp/cm ²	22	15	10	5
15. Índice Martens (DIN) en ^o C	95	125	75	170
Absorción de H ₂ O (4 días a 20 C) en %	0,35	0,4	0,4	0,5

Ejemplo VII

- a) A 80^o C, se mezclan 75 partes de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína (resina epóxida A, pre-



5. parada según el Ejemplo 11, a) con 25 partes de carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano (resina epóxida C), 90 partes de anhídrido hexahidroftálico y 6 partes de hexantriolato sódico. Se cuele la mezcla en moldes calentados a 80° C y se la deja gelificar a esta temperatura durante 4 horas. Después de la gelificación, se endurecen los cuerpos de colada a 140° C durante 14 horas. Dimensiones de los cuerpos de colada: 140 x 40 x 10 mm.

10. b) A 80° C, se mezclan 100 partes de 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína (resina epóxida A) con 85 partes de anhídrido hexahidroftálico y 6 partes de hexantriolato sódico. Se elabora la mezcla en cuerpos de colada como en III a).

15. c) A 80° C, se mezclan 100 partes de carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano (resina epóxida C) con 105 partes de anhídrido hexahidroftálico y 6 partes de hexantriolato sódico. Se elabora la mezcla en cuerpos de colada como en III a).

20. Las propiedades mecánicas de los cuerpos de colada obtenidos en VII a) a VII c) pueden verse en el resumen siguiente:

373376

- 49 -



	<u>a)</u>	<u>b)</u>	<u>c)</u>
Proporción molar de resina epóxida A: resina epóxida C	2:1	1:0	0:1
Resistencia a la flexión (VSM) en kp/mm^2	16	14	11
Doblamiento (VSM) en mm	11	7	6
5. Resistencia a la flexión por impacto (VSM) en cmkp/cm^2	22	10	8
Índice Martens (DIN) en $^{\circ}\text{C}$	80	75	160
Absorción de agua (4 días a 20°C) en %	0,5	0,4	0,4

Ejemplo VIII

10. Una mezcla de 77,5 g de la resina epóxida preparada según el Ejemplo 14 (1,3-di-(beta-glicidiloxipolietoxi-etil)-5,5-dimetil-hidantoína, con 0,903 equivalentes de epóxido por kg), 9,7 g de un carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexilmetil)-3,4-epoxiciclohexano preparado técnicamente
15. (7,2 equivalentes de epóxido por kg), 18,4 g de anhídrido hexahidroftálico y 0,2 g de hexantriolato sódico se agita a 50°C hasta formar una solución homogénea, que se cuela en un molde de aluminio (14 x 4,2 x 1,2 cm; espesor de pared, 0,1 mm aproximadamente), caldeado previamente a 80°C .
20. El endurecimiento se efectúa en 2 horas a $80^{\circ}\text{C} + 3$ horas a $120^{\circ}\text{C} + 15$ horas a 150°C .

Se obtiene una probeta de transparencia nítida, de color amarillo anaranjado pálido y tan flexible y con tan-



ta elasticidad de caucho que no pudo recortarse ninguna de las tiras necesarias para la medición de las propiedades mecánicas.

Ejemplo IX

5. a) 66,0 g de la resina epóxida preparada según el Ejemplo 15, 1,3-di-(beta-glicidiloxipropil)-5-isopropilhidantoina, con el contenido de epóxido de 4,17 equivalentes por kg, se convierten con 36,2 g de anhídrido hexahidrotálico, a 60° C, en una fusión homogénea, que se cuele en un molde de aluminio de pared delgada (14 x 4,2 x 1,0 cm; espesor de pared, 0,1 mm aproximadamente), caldeado previamente a 80° C. El endurecimiento se efectúa en 2 horas a 80° C + 3 horas a 120° C + 15 horas a 150° C.

15. El cuerpo moldeado resultante, límpido como vidrio, presenta las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión		
	(VSM 77 103)	11,34	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	4,5	mm
	Resistencia a la flexión por		
20.	impacto (VSM 77 105)	8,3	cmkp/cm ²

- b) 38,4 g de la resina epóxida preparada según el Ejemplo 15, que tiene un contenido de epóxido de 4,17 equivalentes por kg, se mezclan con 22,4 g de una resina epóxida cicloalifática corriente en el comercio, constituida

373376

- 51 -



- principalmente por carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexilmetil)-3,4-epoxiciclohexano y que presenta un contenido de epóxido de 7,2 equivalentes por kg, y con 42,0 g de anhídrido hexahidroftálico. A esta mezcla se añaden todavía, en calidad de acelerador, 2,0 g de hexantriolato sódico.
- 5.

- Se homogeneiza la mezcla a 50° C y luego se la cuele en un molde de aluminio (14,0 x 4,2 x 1,0 cm; espesor de pared, 0,1 mm aproximadamente) calentado previamente a 80° C y se la endurece en 2 horas a 80° C + 3 horas a 120° C + 15 horas a 150° C. El cuerpo moldeado presenta las propiedades mecánicas siguientes:
- 10.

	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	12,3	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	4,5	mm
15.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	8,8	cmkp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens DIN 54 358	78	°C
20.	Absorción de agua fría (4 días a 20° C)	0,39	%

Ejemplo X

- a) Se elabora a 40° C una mezcla de 180 g de la 1,3-di(beta-glicidiloxietil)-5,5-dimetil-hidantoina preparada según el Ejemplo 18 (contenido de epóxido, 5,56 equiva-



lentes por kg) y 131 g de anhídrido hexahidroftálico, formando una mezcla homogénea, límpida, de color amarillo pálido y muy flúida. Se cuele esta mezcla en moldes de aluminio caldeados previamente a 80° C, que miden: a)

5. 14, x 4,2 x 1,0 cm, por 0,1 mm aproximadamente de espesor de pared, para los ensayos mecánicos, y b) 13,0 x 13,0 x 0,4 o respectivamente 0,2 cm, por 4,0 mm aproximadamente de espesor de pared, para los ensayos eléctricos. El endurecimiento se realiza en 2 horas a 80° C + 2 horas a 120° C + 15 horas a 150° C. Los cuerpos de moldeo resultantes, de color amarillo pálido y transparencia nítida, presentan las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	14,3	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	12,7	mm
15.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	13,7	cmkp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 53 458)	75	°C
	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,68	%
20.	Tensión disruptiva (VDE 0303)	226	kV/cm
	Resistencia a las corrientes de fuga (VDE 0303) grado	KA3c	
	Resistencia al arco voltaico (VDE 0303) grado	L4	
25.	Resistencia específica (VDE 0303) a 20° C	6.10 ¹⁶	Ω.cm

373376

- 53 -



Constante de dieléctricidad (DIN 53 483) a 20 ^o C	3,60
Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz) según DIN 53 483, a 20 ^o C,	0,006

5. b) 90 g de la 1,3-di-(beta-glicidil-oxietil)-5,5-dimetil-hidantoína preparada según el Ejemplo 18, con un contenido de epóxido de 5,56 equivalentes por kg, se mezclan a 30^o C con 59,5 g de un endurecedor técnico de poliaminoamida que tiene el índice amínico de 500 y la viscosidad de 220 centipoises a 25^o C y luego se cuele la mezcla en moldes de aluminio de 4 mm de espesor de pared. El endurecimiento se efectúa en 24 horas a 40^o C más 6 horas a 100^o C. Los cuerpos de moldeo así preparados presentan las propiedades siguientes:
- 10.
- | | | |
|--|------|--------------------|
| Resistencia a la tracción (DIN 53 455) | 3,17 | kp/mm ² |
| Alargamiento en la rotura (DIN 53 455) | 35,1 | % |
- 15.

Ejemplo XI

- a) Se prepara a 55^o C una mezcla homogénea de 196,7 g de la 1,3-di-beta-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo 11, a), (contenido de epóxido: 5,60 equivalentes por kg) y 144,0 g de anhídrido hexahidroftálico. Se vierte esta mezcla en moldes como los empleados en el Ejemplo X a), caldeados previamente a 80^o C; y se procede al endurecimiento en 2 horas a 80^o
- 20.



C + 2 horas a 120° C + 15 horas a 150° C. Los cuerpos de moldeo resultantes, límpidos y de color amarillo pálido, tienen las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	14,75 kp/mm ²
5.	Doblamiento (VSM 77 103)	10,0 mm
	Resistencia a la flexión por im-	
	pacto (VSM 77 105)	12,25 cmkp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente	
	según Martens (DIN 53 358)	75 °C
10.	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,48 %
	Tensión disruptiva (VDE 0303)	236 kV/cm
	Resistencia a las corrientes de fuga	
	(VDE 0303 grado	KA3c
	Resistencia al arco voltaico	
15.	(VDE 0303) grado	L4
	Resistencia específica	
	(VDE 0303) a 20° C	4,7.10 ¹⁶ Ω cm.
	Constante de dielectricidad (DIN	
	53 483) a 20° C	3,50
20.	Factor de pérdida dieléctrica	
	tg δ (50 Hz, DIN 53 483) a 20° C	0,005

- b) 304 g del éter diglicidílico empleado en el Ejemplo XI, a), que tiene un contenido de epóxido de 5,60 equivalentes por kg, se mezclan de manera homogénea, a la temperatura ambiente, con 37,7 g de trietilentetramina y se cuele la mezcla en los moldes empleados en el Ejemplo 10,a).
- 25.

373376



- 55 -

El endurecimiento se efectúa en 24 horas a la temperatura ambiente (el molde, de 0,1 mm de espesor de pared, se deposita en agua fría a 15° C para extraer el calor de la reacción) más 6 horas a 100° C. Las probetas de color amarillo claro así obtenidas tienen las propiedades siguientes:

5.	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	11,29	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	5,2	mm
10.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	8,13	cmkp/cm ²
	Resistencia a las corrientes de fuga (VDE 0303) grado	KA3c	
	Resistencia al arco voltaico (VDE 0303) grado	L4	
15.	Resistencia específica (VDE 0303) a 20° C	5,5.10 ⁻¹⁵	Ω.cm

Ejemplo XII

20. a) Una mezcla de 62,2 g de la 1,3-di-(beta-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dietil-hidantoína preparada según el Ejemplo 16, que tiene un contenido de epóxido de 4,83 equivalentes por kg, y 39,5 g de anhídrido hexahidroftálico, se cuele a 80° C en un molde de aluminio (de 14 x 4,2 x 1,0 cm; espesor de pared, 0,1 mm aproximadamente) y se endurece en 2 horas a 80° C + 3 horas a 120° C + 15 horas a 150° C. El cuerpo moldeado que así se obtiene



presenta las propiedades mecánicas siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	11,05	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	12,70	mm
5.	Resistencia a la flexión por im- pacto (VSM 77 105)	9,40	cmkp/cm ²
	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,38	%

El tiempo de gelificación de una muestra de 50 g de la mezcla anterior es, a 80° C, de 429 minutos (medida con el Tecam Gelation Timer).

10. b) 41,4 g del éter diglicídico preparado según el Ejemplo 16 se mezclan a 50° C con 27,8 g de una resina epóxida cicloalifática corriente en el comercio, constituida principalmente por carboxilato de (3',4'-epoxi-ciclohexil-metil)-3,4-epoxi-ciclohexano (contenido de epóxido: 3,2 equivalentes por kg), con 52,6 g de anhídrido hexahidroftálico y con 2,0 g de hexentridato sódico. Se cuele la mezcla en un molde de aluminio como en el Ejemplo XII, a) y se endurece en 2 horas a 80° C + 3 horas 100° C + 15 horas a 150° C. Se origina una probeta de color amarillo pálido y transparencia nítida, que tiene las propiedades siguientes:
- 15.
- 20.

	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	13,8	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	6,5	mm
25.	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 54 358)	88	°C

373376

- 57 -



Absorción de agua (4 días a 20° C) 0,35 %

Ejemplo XIII

5. a) 61,6 g de la 1,3-di-(beta-glicidiloxi-n-propil)-5-etil-5-metil-hidantoína preparada según el Ejemplo 17 (4,87 equivalentes de epóxido por kg) se convierten, con 39,5 g de anhídrido hexahidroftálico, a 50° C, en un líquido homogéneo, que se vierte en un molde de aluminio (de 14 x 4,2 x 1,0 cm y 0,1 mm aproximadamente de espesor de pared) caldeado previamente a 80° C. El endurecimiento se efectúa en 2 horas a 80° C + 3 horas a 120° C + 15 horas a 150° C. El cuerpo así endurecido muestra las propiedades siguientes:

10.	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	12,3	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	10,5	mm
15.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	12,52	cmkp/cm ²
	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,39	%

20. b) 61,6 g de la 1,3-di-(beta-glicidiloxi-n-propil)-5-etil-5-metil-hidantoína preparada según el Ejemplo 17 se agitan a 100° C con 37,85 g de anhídrido ftálico, para formar una solución homogénea, que se vierte en un molde de aluminio según el Ejemplo XIII a), caldeado previamente a 120° C. El endurecimiento se efectúa en 3 horas a 120° C y 15 horas a 150° C. Se obtiene una pieza de colada con los índices mecánicos siguientes:



	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	14,07	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	12,6	mm
	Resistencia a la flexión por im-		
	pacto (VSM 77 105)	10,61	cmkp/cm ²
5.	Estabilidad de la forma en caliente		
	según Martens (DIN 54 358)	79	°C
	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,41	%
	c) A 80° C, se cuele en un molde de aluminio según el Ejemplo XIII, a), una mezcla de 34,2 g de 1,3-di-(beta-glicidiloxi-n-propil)-5-etil-5-metil-hidantoína, 22,8 g de carboxilato técnico de (3',4'-epoxiciclohexilmetil)-3,4-epoxiciclohexano, 43,8 g de anhídrido hexahidroftálico y 2,0 g de hexantriolato sódico y se la endurece en 2 horas a 80° C + 3 horas a 120° C + 15 horas a 150° C.		
10.	Se obtiene un cuerpo moldeado de color amarillo claro, con las propiedades siguientes:		
	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	14,05	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	12,4	mm
	Resistencia a la flexión por im-		
	pacto (VSM 77 105)	13,9	cmkp/cm ²
20.	Estabilidad de la forma en caliente		
	según Martens (DIN 54 358)	96	°C
	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,35	%

373376

- 59 -



Ejemplo XIV

- A 110° C, se elaboran 58,4 g de la 1,3-di-(beta-metil-beta-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo 19, que tiene un contenido de epóxido de 4,80 equivalentes por kg, con 36 g de anhídrido ftálico, para formar una solución homogénea de color amarillo claro. Se vierte esta solución límpida en un molde de aluminio (de 14 x 4,2 x 1,2 cm; espesor de pared, 0,1 mm aproximadamente), caldeado previamente a 120° C, y se la endurece en 4 horas a 120° C + 24 horas a 150° C. Se obtiene un cuerpo moldeado ligeramente amarillo, de transparencia nítida y con las propiedades mecánicas siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	10,22	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	2,7	mm
15.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	8,23	cmkp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 54 358)	92	°C
	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,57	%

Ejemplo XV

20. a) Se agita a 80° C una mezcla de 76,2 g de la resina epóxida preprolongada preparada según el Ejemplo 21 (de un contenido de epóxido de 2,08 equivalentes por kg) y 21,0 g de anhídrido hexahidroftálico, para formar una solución



homogénea, y se vierte ésta en moldes de aluminio (dimensiones: 14 x 4,2 x 1,2 cm; espesor de pared: 0,1 mm aproximadamente), caldeados previamente a 80° C. El endurecimiento se efectúa en 1 hora a 80° C + 3 horas a 120° C +

5. 15 horas a 150° C. Los cuerpos así formados presentan las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	6,89 k _p /mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	2,0 mm
10.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	5,13 cmk _p /cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 54 358)	62 °C

- b) 74,6 g de la resina epóxida preprolongada preparada según el Ejemplo 21, que tiene 2,08 equivalentes de epóxido por kg, se mezclan a 80° C con 29 g de un endurecedor anhídrido líquido a la temperatura ambiente, constituido por 9 partes de anhídrido ftálico, 13 partes de anhídrido tetrahidroftálico, 78 partes de anhídrido hexahidroftálico y 15 partes de cresilglicida. Se cuele esta mezcla como en el
15. Ejemplo XV, a), en moldes de aluminio caldeados previamente a 80° C, y se procede al endurecimiento, asimismo como en el Ejemplo XV, a). El cuerpo moldeado que se obtiene
20. muestra las propiedades siguientes:

373376

- 61 -



Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	8,54	kp/mm ²
Doblamiento (VSM 77 103)	2,5	mm

Ejemplo XVI

5. Se elabora a 80° C una mezcla de 74,6 g de la resina epóxida preprolongada preparada según el Ejemplo 22 (que tiene un contenido de epóxido de 2,10 equivalentes por kg) y 29 g de la mezcla de endurecedor anhídrido que se ha descrito en el Ejemplo XV, b), para formar una solución homogénea, y se vierte ésta en un molde de aluminio (de 14 x 4,2 x 1,2 cm; espesor de pared, 0,1 mm aproximadamente) caldeado previamente a 80° C. El endurecimiento se efectúa en 1 hora a 80° C + 3 horas a 120° C + 15 horas a 150° C. La pieza colada tiene las propiedades siguientes:

15.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	7,53	cmkp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 54 358)	60	°C
	Absorción de agua fría (4 días a 20° C)	0,93	%.



ruro de estaño).

6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse, en calidad de catalizador, el cloruro de litio.
5. 7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse, en calidad de catalizador, aminas terciarias, bases amónicas cuaternarias o sales amónicas cuaternarias.
10. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse, en calidad de catalizador, el cloruro de tetraetilamonio.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, el 3-(beta-hidroxietil)-6-metil-uracilo.
15. 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, la 1,3-di-(beta-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína.
20. 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, el ácido 1,3-di-(beta-hidroxietil)-5-fenil-5-etil-barbitúrico.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, la 1,3-di-(beta-hidroxil-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína.

373376



13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, el ácido 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dietil-barbitúrico.
5. 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, la 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5-isopropil-hidantoína.
10. 15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, la 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dietil-hidantoína.
16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, la 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5-etil-5-metil-hidantoína.
15. 17. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, el 1,3-di-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidouracilo.
20. 18. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, el 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidouracilo.



373376

19. Procedimiento para la preparación de nuevos éteres diglicídicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 66 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de Noviembre de 1.969

p.a.

p. p.

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ