

379472



CAS 6950/1+2

Int. Cl.: C07D

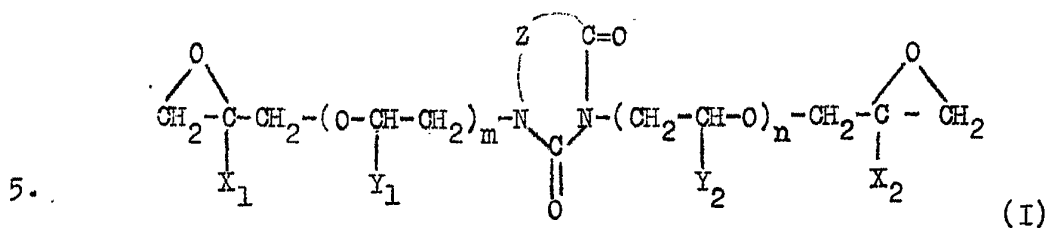
C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o 373.376, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ETHERES DIGLICIDILICOS", a favor de la firma suiza CIRA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

Objeto de la patente principal n^o 373.376 son nuevos compuestos diglicidílicos de la fórmula general:



en la que

X_1, X_2, Y_1 e Y_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metílico;



379472

deadas.

- Ahora se ha descubierto que se obtienen materias moldeadas de propiedades especialmente favorables, si se endurecen con un endurecedor para las resinas epóxicas (en particular, con un anhídrido policarboxílico) mezclas de
5. compuestos epoxídicos de la fórmula (I), en los que los grupos glicidílicos estén ligados por medio de una cadena móvil al anillo N-heterocíclico, y de compuestos poliglicidílicos de la serie N-heterocíclica provistos de un anillo heterocíclico a lo menos que presente una vez a lo menos la agrupación - N - $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} -$ y en los que dos grupos glicidílicos o beta-metilglicidílicos, a lo menos, estén ligados directamente con átomos de nitrógeno endocíclicos, o sea que los grupos glicidílicos estén unidos directamente al
10. anillo N-heterocíclico rígido.
- 15.

- Las mezclas de los compuestos epóxicos en cuestión son de preferencia líquidos y por lo tanto fáciles de elaborar. En el caso de emplearse compuestos poliglicidílicos de la serie N-heterocíclicos que cristalicen con facilidad,
20. la adición de un poco de anhídrido dicarboxílico, que produce una preadición parcial de los compuestos glicidílicos, evita que aquellos cristalicen y se separen de la mezcla. Pero para impedir la cristalización de los compuestos N-glicidílicos que los precipita de dichas mezclas es también posible emplear disolventes provistos de grupos epoxídicos, como las N-glicidiloxazolidin-2-onas. Las mezclas
- 25.



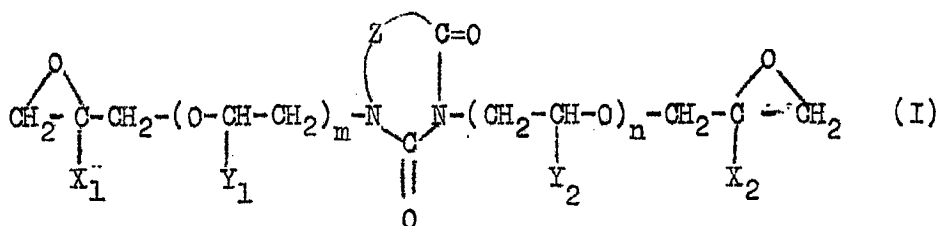
379472

así preparadas son resinas epóxicas de almacenamiento estable y no cristalizantes. Por otra parte, existe también la posibilidad de mezclar las respectivas resinas epóxicas, ya citadas, sólo inmediatamente antes de la adición del endurecedor.

5.

Objeto de este invento son por tanto mezclas endurecibles, aptas para la preparación de cuerpos moldeados (con inclusión de las estructuras planas), que se caracterizan por contener:

10. a) éteres diglicidílicos de la fórmula general



en la que

15. X_1 , X_2 , Y_1 e Y_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metílico;

Z significa un radical bivalente exento de nitrógeno, el cual es necesario para completar un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, substituido o insubstituido;

20.

y

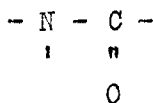
m y n significan cada uno un número entero por valor de 0 a 30 (preferentemente,



379472

0 a 4), aunque la suma de m y n debe importar a lo menos 1;

- b) compuestos poliglicidílicos de la serie N-heterocíclica provistos de un anillo heterocíclico a lo menos que presente, una vez a lo menos, la agrupación
- 5.



10. y en los cuales dos grupos glicidílicos o beta-metilglicidílicos, a lo menos, están ligados directamente con átomos de nitrógeno endocíclicos;

y

- c) un endurecedor para las resinas epóxicas (en particular, un anhídrido policarboxílico), así como, eventualmente, un catalizador del endurecimiento.
- 15.

20. Los compuestos poliglicidílicos b) de la serie N-heterocíclica son cómodamente asequibles, según métodos conocidos, por reacción de epiclorohidrina o beta-metilepiclorohidrina con derivados de urea heterocíclicos, como en particular ácido cianúrico, etilenurea, hidantoína, hidantoínas substituídas, compuestos de bis-(hidantoína) uracilo, uracilos substituidos, dihidrouracilos o compuestos de bis-(dihidrouracilo), en presencia de catalizadores apropiados (por ejemplo, aminas terciarias).

25. Cabe citar el isocianurato de triglicidilo de la fórmula



379472

en la que

R_1 y R_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono,

5. o bien

R_1 y R_2 juntos, forman un radical tetrametilénico o pentametilénico;

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

10. la 1,3-diglicidil-hidantoína,
la 1,3-diglicidil-5-metil-hidantoína,
la 1,3-diglicidil-5-n-propil-hidantoína,
la 1,3-diglicidil-5-metil-5-etil-hidantoína,
la 1,3-diglicidil-1,3-diaza-spiro(4.5)-decan-2,4-
15. -diona,
la 1,3-diglicidil-1,3-diazaspiro(4.4)-nonan-2,4-
-diona

y en particula

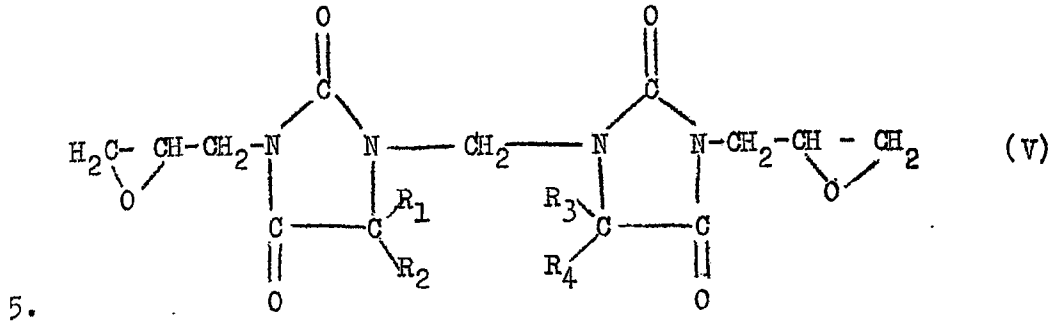
la 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoína

20. y asimismo

la 1,3-diglicidil-5-isopropil-hidantoína;

los compuestos N,N' -diglicidílicos de la fórmula

379472



en la que

R_1, R_2, R_3 y R_4 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono,

10.

o bien

R_1 y R_2 y respectivamente

R_3 y R_4 juntos, forman un radical tetrametilénico o pentametilénico;

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

15.

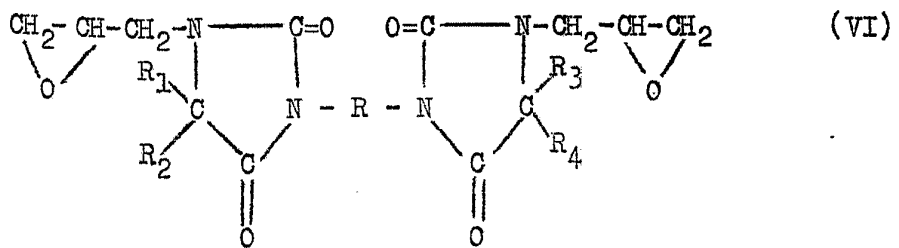
el bis-(3-glicidil-5,5-dimetil-hidantoinil-1)-metano,

el bis-(3-glicidil-5-metil-5-etil-hidantoinil-1)-metano y

el bis-(3-glicidil-5-propil-hidantoinil-1)-metano;

los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula

20.



379472



en la que

R es un radical alifático, cicloalifático o aralifático,

mientras que

5. R_1 , R_2 , R_3 y R_4 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono,

o bien

R_1 y R_2 y respectivamente

10. R_3 y R_4 forman juntos un radical tetrametilénico o pentametilénico;

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

el bis-(1-glicidil-5,5-dimetilhidantoinil-3)-metano,

el 1,2-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-

15. -etano,

el 1,4-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-

-butano,

el 1,6-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-

-hexano,

20. el 1,12-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-

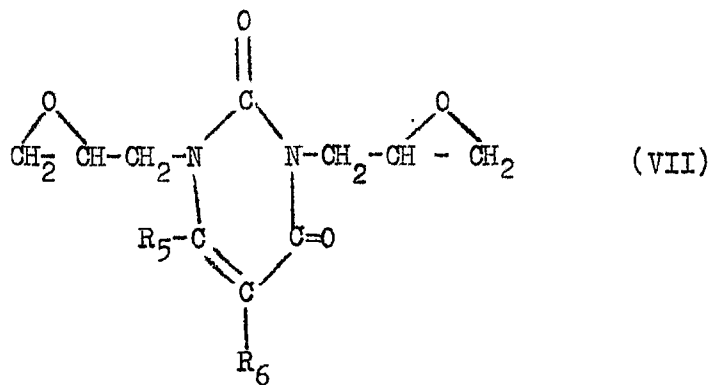
-dodecano y

el éter beta,beta'-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhi-

dantoinil-3')-dietílico;

los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula

379472



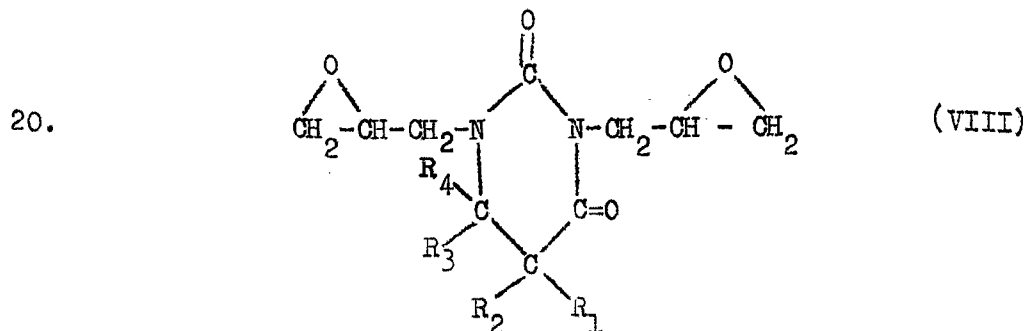
5.
10.

en la que

R₅ y R₆, independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono;

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

- 15. el 1,3-diglicidil-uracilo,
 - el 1,3-diglicidil-6-metil-uracilo y
 - el 1,3-diglicidil-5-metil-uracilo;
- los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula



379472



en la que

R_1 y R_2 significan radicales alquílicos iguales o diferentes (de preferencia, grupos metílicos),
mientras que

5. R_3 y R_4 independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico (R_3 es, de preferencia, un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono y R_4 es, de preferencia, hidrógeno);

10. representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

el 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-5,6-dihidro-uracilo

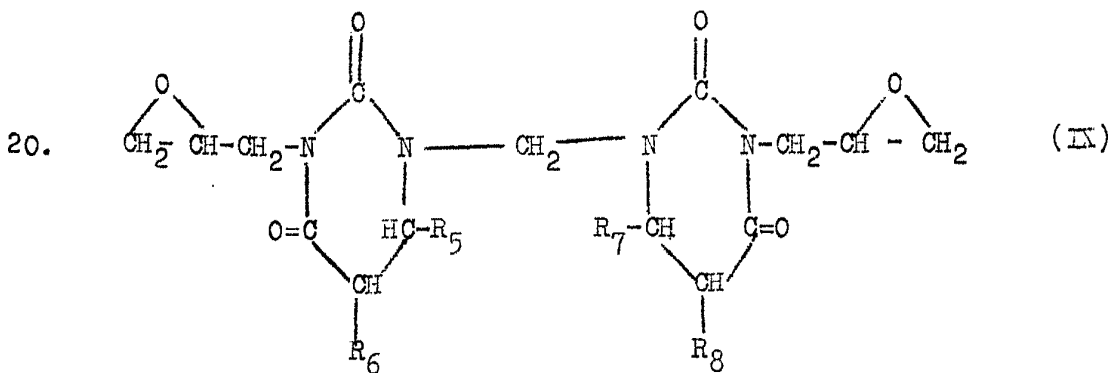
y

el 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-

15. -dihidro-uracilo;

y los compuestos N,N'-diglicidílicos de la

fórmula:



en la que

25. R_5 , R_6 , R_7 y R_8 independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un

379472



- radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono;
- representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:
5. el 3,3'-diglicidil-1,1'-metilen-bis-(5,6-dihidro-uracilo),
- el 3,3'-diglicidil-1,1'-metilen-bis-(6-metil-5,6-dihidro-uracilo)
- y
10. el 3,3'-diglicidil-1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil-5,6'-dihidro-uracilo).

Las proporciones en la mezcla de los dos componentes epoxídicos a) y b) citados antes se determinan según la respectiva finalidad de empleo. Para muchos casos, las mezclas más aptas resultan ser las de 1 mol del compuesto epoxídico a) y 1 mol del compuesto epoxídico b), pues los cuerpos moldeados que de ellas se obtienen por endurecimiento presentan, al par de buenas propiedades de resistencia mecánica, cierta flexibilidad aún conservando buena estabilidad de la forma en caliente.

20. No obstante, según la naturaleza de las resinas combinadas pueden lograrse propiedades óptimas también con otras proporciones de mezcla.

25. Las mezclas de los compuestos epoxídicos a) y b) citados antes se endurecen preferentemente con anhídridos policarboxílicos. Pero también son posibles endurecimientos con poliaminas.



379472

Las mezclas endurecibles de resina epóxida pueden además tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con los agentes de modificación usuales, como agentes extensores, de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, disolventes orgánicos, plastificantes, reguladores de la fluencia, tixotropantes, materias ignífugas y desmoldeadores.

Las mezclas endurecibles de resina epóxida según este invento hallan aplicación sobre todo en los sectores de la protección de las superficies, de la electrotecnia, de los procedimientos de laminación y de la arquitectura.

En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes significan porcentajes en peso; los volúmenes y las partes en peso se refieren entre sí como el mililitro o centímetro cúbico al gramo.

El índice 10 % de la $tg\delta$ es la temperatura a la cual el factor de pérdida dieléctrica $tg\delta$ supera el índice de 1×10^{-1} .



379472

a) Preparación de las mezclas de resina epóxida

Ejemplo 1

- Se agita a 100-105° C durante 14 horas una mezcla de 259 g de 1,3-di-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoina de preparación técnica, con 5,75 equivalentes epoxídicos por kg, 212 g de isocianurato de triglicidilo de preparación técnica, con 9,2 equivalentes epoxídicos por kg, 200 g de N-glicidil-oxazolidin-2-ona (contenido de epóxido: 6,80 equivalentes por kg) y 58,9 g de anhídrido hexahidroftálico. Se obtiene una resina límpida, de color pardo claro, no cristalizante y con un contenido de epóxido de 5,18 equivalentes por kg.

Ejemplo 2

- Se agita a 110° C durante 15 horas una mezcla de 1900 g de 1,3-di-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5-dimetilhidantoina de preparación técnica (contenido de epóxido: 5,80 equivalentes por kg), 1375 g de 1,3-diglicidil-5,5-dimetilhidantoina (contenido de epóxido: 8,0 equivalentes por kg) y 275 g de anhídrido hexahidroftálico. Se obtiene una resina diáfana, de color pardo claro, no cristalizante y con 5,44 equivalentes de epóxido por kg. La viscosidad de esta resina a 25° C es de 16500 centipoises, y la densidad, a 20° C, de 1,205 g por cm³.



379472

Ejemplo 3

Si en recipiente abierto se agitan a 120° C durante 12 horas 380 g de 1,3-di-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoina (contenido de epóxido: 5,80 equivalentes por kg), 275,0 g de 1,3-diglicidil-5,5-dimetilhidantoina (contenido de epóxido: 8,0 equivalentes por kg) y 27,5 g de anhídrido hexahidroftálico, se obtiene una resina límpida, de color pardo claro y no cristalizante. El contenido de epóxido es de 6,00 equivalentes por kg. La densidad a 20° C es de 1,19 g por cm³, y la viscosidad, a 25° C, de 2800 centipoises.

Ejemplo 4

Se mezclan a la temperatura del ambiente 447 g de 1,3-diglicidiletilenurea de preparación técnica, con un contenido de epóxido de 7,2 equivalentes por kg, y 554 g de 1,3-di-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoina de preparación técnica (contenido de epóxido: 5,80 equivalentes por kg). La resina resultante, líquida y no cristalizante, tiene un contenido de epóxido de 6,35 equivalentes por kg.



379472

b) Ejemplos de empleo

Ejemplo I

100 partes de la mezcla de resina según este invento que se ha descrito en el Ejemplo 1 se mezclan a 80° C con

5. 80 partes de anhídrido hexahidroftálico y 1 parte del acelerador del endurecimiento constituido por una solución de alcoholato sódico (preparada disolviendo a temperatura elevada 0,82 partes de sodio metálico en 100 partes de 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano) y que en lo que sigue se designa abreviadamente como "hexantriolato sódico", y

10. se cuele la mezcla en moldes de aluminio para colada, calentados previamente a 80° C. Se deja primeramente gelificar a 80° C por un total de 4 horas y a continuación se endurece a 140° C durante 16 horas. Los cuerpos moldeados

15. resultantes tienen las excelentes propiedades mecánicas que se reseñan a continuación:

	Resistencia a la flexión VSM 77 103	16 - 20	kp/mm ²
	Doblamiento VSM 77 103	5 - 10	mm
	Resistencia a la flexión por impacto VSM 77 105	15 - 20	cmkp/cm ²
20.	Estabilidad de la forma en caliente según Martens DIN 53 458	85 - 95	°C
25.	Absorción de agua al cabo de 4 días a 25° C (varilla de ensayo de 60 x 10 x 4 mm)	0,4 - 0,5	% en peso.

379472

- 17 -



Ejemplo II

100 partes de la mezcla de resina según este invento que se ha descrito en el Ejemplo 2 se mezclan con 80 partes de anhídrido hexahidroftálico y 6 partes del acelerador del endurecimiento "hexantriolato sódico" y se cuele la mezcla en moldes de aluminio caldeados previamente a 80° C. Se deja gelificar primeramente a 80° C por un total de 4 horas y a continuación se endurece a 140° C durante 6 16 horas. Los cuerpos moldeados resultantes tienen las excelentes propiedades mecánicas y dieléctricas que se reseñan a continuación:

5.	Resistencia a la flexión VSM 77 103	17 - 20	kp/mm ²
	Doblamiento VSM 77 103	8 - 12	mm
	Resistencia a la flexión por impacto VSM 77 105	18 - 23	cmkp/cm ²
15.	Estabilidad de la forma en caliente según Martens DIN 53 458	95 - 105	°C
	Absorción de agua al cabo de 4 días a 25° C (varilla de ensayo de 60 x 10 x 4 mm)	0,3 - 0,4	% en peso
20.	Resistencia a la tracción VSM 77 101	7 - 9	kp/mm ²
	Alargamiento en la rotura VSM 77 101	3 - 5	%
	Índice 10 % de la tg ∫ VDE 0303	125	°C

379472



Ejemplo III

100 partes de la mezcla de resina según este invento que se ha descrito en el Ejemplo 3 se mezclan con 80 partes de anhídrido hexahidroftálico y 4 partes del acelerador del endurecimiento "hexantriolato sódico" y se cuele la mezcla en moldes de aluminio caldeados previamente a 80° C, se deja gelificar primeramente a 80° C por un total de 4 horas y a continuación se endurece a 140° C durante 16 horas.

Los cuerpos moldeados resultantes tienen las excelentes propiedades mecánicas que se reseñan a continuación:

Resistencia a la flexión VSM 77 103	15 - 20	kp/mm ²
Doblamiento VSM 77 103	8 - 12	mm
Resistencia a la flexión por impacto VSM 77 105	12 - 18	omkp/cm ²
Estabilidad de la forma en caliente según Martens DIN 53 458	90 - 100	°C
Absorción de agua al cabo de 4 días a 25° C (varilla de ensayo de 60 x 10 x 4 mm)	0,4 - 0,4	% en peso.

20. Ejemplo IV

100 partes de la mezcla de resina según este invento que se ha descrito en el Ejemplo 4 se mezclan a 80° C con 95 partes de anhídrido hexahidroftálico y 1 parte del

379472



acelerador del endurecimiento bencildimetilamina y se cue-
la la mezcla en moldes de aluminio caldeados previamente a
80° C. Se deja gelificar primeramente a 80° C por un to-
tal de 4 horas y a continuación se endurece a 140° C duran-
te 16 horas. Los cuerpos moldeados resultantes tienen
las excelentes propiedades mecánicas que se reseñan a con-
tinuación:

	Resistencia a la flexión VSM 77 103	16 - 20	kp/mm ²
	Doblamiento VSM 77 103	9 - 13	mm
10.	Resistencia a la flexión por impac- to VSM 77 105	20 - 25	cmkp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens DIN 53 458	80 - 90	°C
15.	Absorción de agua al cabo de 4 días a 25° C (varilla de ensayo de 60 x 10 x 4 mm)	0,4 - 0,5	% en peso.

Ejemplo V

Se mezclan 150 partes de 1,1'-metilen-bis-(3-gli-
cidil-5,5-dimetilhidantoína), de un contenido de epóxido
de 5,0 equivalentes por kg, con 172 partes de 1,3-di-(2'-
glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína. Por calenta-
miento a 100° C, se prepara luego una fusión homogénea,
límpida y prácticamente incolora.

Se trata esta fusión, a 80° C, con 24,1 partes



de anhídrido hexahidroftálico y 5 partes de bencildimetilamina, se la vierte en moldes de aluminio de 4 mm de espesor de pared, caldeados previamente a 120° C, y se la endurece por 2 horas a 120° C y por 15 horas a 150° C. Los cuerpos moldeados que así se obtienen presentan las propiedades mecánicas siguientes:

- | | | | |
|-----|--|---|----------------------------------|
| | Resistencia a la flexión | : | . |
| | VSM 77 103 | : | 13,6 - 15,5 kp/mm ² |
| | Doblamiento VSM 77 103 | : | 6,4 mm |
| 10. | Resistencia a la flexión | : | . |
| | por impacto VSM 77 105 | : | 11,5 - 14,8 cmkp/cm ² |
| | Resistencia a la tracción | : | . |
| | VSM 77 101 | : | 5,1 - 5,7 kp/mm ² |
| | Alargamiento en la rotura | : | . |
| 15. | VSM 77 101 | : | 3,6 - 4,0 % |
| | Estabilidad de la forma | : | . |
| | en caliente según Martens | : | . |
| | DIN 53 458 | : | 81° C |
| | Absorción de agua al cabo | : | . |
| 20. | de 4 días a 20° C | : | 0,50 % |
| | Tensión de ruptura: momentánea | : | . |
| | | : | 219 kV/cm |
| | Resistencia a las corrientes de fuga VDE | : | . |
| | | : | KA3c |
| 25. | Resistencia al arco voltaico DIN | : | I4 |



Constante dieléctrica ϵ a 25° C : 3,5
 a 80° C : 3,5

Factor de pérdida dieléctrica $\text{tg } \delta$ (50 Hz) a

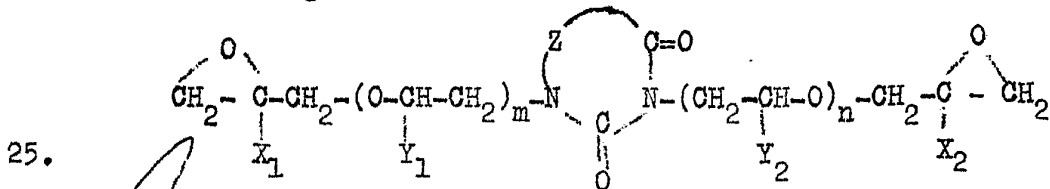
5. 80° C : 0,005
 Índice 10 % de la $\text{tg } \delta$: 140° C
 Resistencia específica ρ a 22° C : $5,5 \cdot 10^{17}$.cm
 a 50° C : $1 \cdot 10^{16}$.cm.

- . . -

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 1348/70 del 30 de Enero de 1970 y 4034/70 del 17 de Marzo de 1970.

15. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 373.376, por Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres diglicidílicos esencialmente para obtener mezclas endurecibles aptas para la preparación de cuerpos moldeados, con inclusión de las estructuras planas, caracterizadas porque en una forma de realización preferente, se combinan, en una primera etapa, ésteres diglicidílicos de la fórmula general



379472



en la que

X_1, X_2, Y_1 e Y_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metílico;

5.

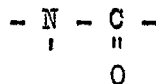
Z significa un radical bivalente exento de nitrógeno, el cual es necesario para completar un anillo heterocíclico pentagonal o exagonal, substituido o in-substituido; y

10.

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

y compuestos poliglicidílicos de la serie N-heterocíclica, provistos de un anillo heterocíclico a lo menos que presente, una vez a lo menos, la agrupación

15.



y en los cuales dos grupos glicidílicos o beta-metilglicidílicos, a lo menos, están ligados directamente con átomos de nitrógeno endocíclicos, constituyendo esencialmente una fase líquida estable que, en una segunda etapa, se combina a su vez con un endurecedor para las resinas epóxidas y eventualmente, un catalizador del endurecimiento.

20.

25.

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque en calidad de compuestos de resina epóxida diglicidílica se selecciona en la combinación

379472



la 1,3-di-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoina.

5. 3. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque en calidad de compuestos de resina epóxida N-heterocíclica se seleccionan preferentemente para la combinación, el isocianurato de triglicídilo, la 1,3-diglicidil-5,5-dimetilhidantoina, la 1,3-diglicidil-etilenurea, y la 1,1'-metilen-bis(3-glicidil-5,5-dimetil-hidantoina).
10. 4. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque en calidad de endurecedor para la fase líquida formada por la combinación citada de resinas epóxidas se prefiere un anhídrido policarboxílico y en especial el anhídrido hexahidroftálico.
15. 5. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 373.376, por procedimiento para la preparación de nuevos ésteres diglicidílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 9 de Mayo de 1970

p.a.

JOSÉ L. MORA

Firmado JOSÉ L. MORA