

P - 45.450

2232 D

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

383698

Memoria descriptiva

383698

16



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Iversstr. 57, Hamburgo, República
Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES
SINTETICOS INSOLUBLES A BASE DE COMPUESTOS
EPOXIDICOS" (Clase Internacional C08g)

14.8.70

16 SEP.



La solicitud concierne a un procedimiento para la preparación de resinas sintéticas a base de compuestos epoxídicos de nuevo tipo, que contienen grupos éster y grupos uretano, y que pueden ser hechos reaccionar de manera habitual por polimerización térmica o por reacción con compuestos que tienen grupos funcionales aptos para la reacción con grupos epóxidos, para formar productos finales con buenas propiedades. La reacción puede llevarse a cabo en presencia de monómeros insaturados capaces de polimerización y/o de diluyentes reactivos.

Es sabido preparar compuestos epoxídicos por reacción de un diisocianato (por ejemplo toluiléndiisocianato) con glicidol en la proporción molar 1:2 (A.A. Berlin y A.K. Dabagova, Vysokomolekulyarny Seedinenya, 1, 946-50 [1959], Patente Alemana Federal 862.888).

Además, son conocidos poliuretan-diglicidiléteres, que habían sido preparados a partir de 1 mol de polialcoholéterglicoles, 2 moles de diisocianatos orgánicos y 2 moles de un componente, que posee un grupo hidroxilo y un grupo epóxido (Patente USA 2.830.038).

Además, son conocidos poliuretan-diglicidiléteres, que son preparados pasando por el monoclorhidríneter del diol, por la deshidrohalogenación para formar el monoglicidiléteralcohol, y por la reacción de éste con un diisocianato, eventualmente con la presencia simultánea de poliéteralcoholes (vease Jollineck, Fortschritte auf dem Gebiet der Flexibilisierung aromatischer und cycloaliphatischer Epoxidharze, 2. Internat. Tagung über glasfaserverstärkte Kunststoffe und Giessharze en Berlin, 13-18. 3. 1967).

Las resinas epoxídicas a base de poliéster-poli-

383698

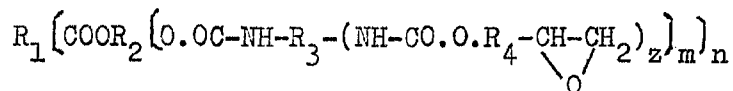
16 SEP



glicidiluretanos descritas en esta solicitud no son idénticas a los productos arriba citados.

Objeto del invento es un procedimiento para la preparación de materiales sintéticos insolubles a base de compuestos epoxídicos por polimerización térmica de los compuestos epoxídicos, o por reacción de los mismos con compuestos, que poseen grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos epóxido. Este está caracterizado porque en calidad de compuestos epoxídicos se emplean compuestos que se han obtenido por reacción de un aducto, a base de poliisocianatos o diisocianatos y poliésteres con al menos 2 grupos hidroxilo, el cual posee al menos 2 grupos NCO, con compuestos que contienen al menos un grupo hidroxilo y un grupo epóxido.

Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula



En ésta:

R_1 significa un radical hidrocarbonado alifático saturado o insaturado con 2 hasta 10 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado aromático, cicloalifático o heterocíclico con 1 hasta 4 anillos, eventualmente sustituido por grupos alcoholilo con 2 hasta 10 átomos de carbono, pudiendo contener estos radicales, además, átomos de halógeno, nitrógeno y azufre;

R_2 significa radicales hidrocarbonados alifáticos saturados o insaturados con 2 hasta 19 átomos de carbono, radicales derivados de polialcoholilénglicos, o radicales hidrocarbonados aromáticos, cicloalifáticos o heterocíclicos con 1 hasta 4 anillos, que eventualmente pueden estar

10 S



sustituídos por grupos alcoholo con 2 hasta 10 átomos de carbono;

5 R_3 significa radicales hidrocarbonados alifáticos, especialmente con 4 hasta 10 átomos de carbono, o radicales hidrocarbonados cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos, alcoholaromáticos o heterocíclicos con 1 hasta 4 anillos, que eventualmente pueden estar sustituídos por grupos alcoholo o alcoxi con 1 hasta 15 átomos de carbono, grupos uretano, grupos carbamida o átomos de halógeno, pudiendo pertenecer estos anillos a sistemas condensados o no condensados;

10 R_4 significa radicales alcoholeno con 1 hasta 6 átomos de carbono, o radicales de ésteres glicídlicos de hidroxiácidos, monoglicidiléteres de alcoholes o fenoles polivalentes, y

15 n es 2 hasta 6,
m es 1 hasta 5,
z es 1 hasta 3.

20 Preferiblemente, para la preparación de los nuevos compuestos epoxídicos, se parte de aductos con grupos NCO terminales, que han sido obtenidos a partir de 2 moles de un diisocianato y 1 mol de un poliéster con grupos hidroxilo terminales preparado a partir de ácidos dicarboxílicos y dioles.

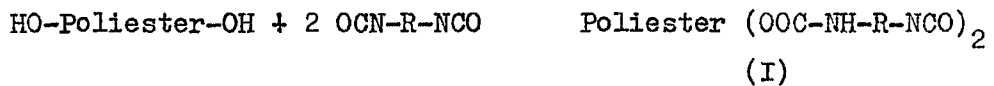
25 Los poliésteres empleados para la preparación de los aductos se obtienen convenientemente por reacción de 1 mol de un ácido dicarboxílico y 2 moles de un diol.

30 Para la preparación de los compuestos epoxídicos se hace reaccionar especialmente 1 mol del aducto con grupos NCO terminales y 2 moles de un compuesto que contiene un grupo hidroxilo y un grupo epóxido.

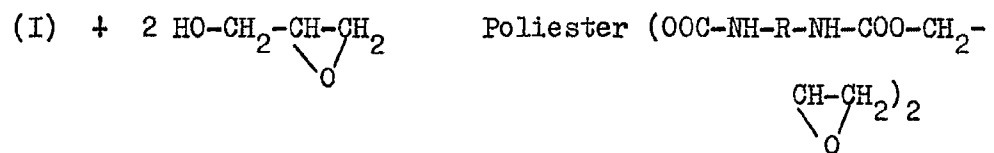


Para aclarar el método de preparación de los nuevos poliéster-poliglicidiluretanos, se explica el método de preparación para el ejemplo especial del "poliéster-diglicidiluretano" a base de derivados bifuncionales (diisocianato, diol, ácido dicarboxílico, y un compuesto que contiene un grupo epóxido y un grupo hidroxilo, por ejemplo glicidol) en el siguiente esquema de reacción:

5



10



15

Poliéster-diglicidiluretano

De acuerdo con el esquema de reacción, se hacen reaccionar de manera conocida 2 moles de un diisocianato con 1 mol de poliéster con grupos hidroxilo terminales para formar un aducto de poliéster-diuretano (I) con grupos NCO terminales. La reacción de 1 mol de (I) con 2 moles de glicidol se lleva a cabo preferiblemente en presencia de disolventes (por ejemplo benceno). La temperatura de reacción no debe ser mayor de 110°C (preferiblemente de 80°C).

20

El poliéster utilizado con al menos 2 grupos hidroxilo es preparado, según procedimientos generalmente conocidos, con un exceso del componente de alcohol polivalente. La proporción molar apropiada del alcohol polivalente al ácido policarboxílico se encuentra entre 2:1 y 4:3, preferiblemente entre 2:1 y 3:2.

25

30

Las reacciones de por sí conocidas para la prepa

383698

16 SEP



ración de los nuevos compuestos epoxídicos discurren de manera absolutamente cuantitativa.

5 En calidad de alcoholes polivalentes saturados e insaturados apropiados para la preparación del compuesto epoxídico empleado de acuerdo con el invento se encuentran alcandioles con hasta 19 átomos de carbono, por ejemplo etilén^glicol, alquendioles, tales como por ejemplo butendioles, hexendioles, dialcoholilén^glicoles y polialcoholilén^glicoles, especialmente dietilén^glicol, polialcoholilén^glicoles (peso molecular hasta aproximadamente 800), preferiblemente polietilén^glicoles, 1.4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, 1.4-bis-(hidroximetil)-benceno, bis-(hidroximetil)-trici^odecano (TCD-diol en el comercio), glicerina, pentaeritrita y mannita. Además, se pueden hacer reaccionar ventajosamente aductos Diels-Alder con más de un grupo OH en la molécula, tales como por ejemplo antracén-endo-butandiol, dicloroantracén-endo-butandiol. Además de ello, es también posible emplear mezclas de dos o más dioles o alcoholes polivalentes.

20 En calidad de ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácidos policarboxílicos pueden encontrar utilización compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos saturados e insaturados, además aductos de Diels-Alder, que poseen más de un grupo COOH, o al menos un grupo anhídrido en la molécula, tales como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido diclorosuccínico, ácido nitrilotriacético, ácido tiodiglicólico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido mesacónico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido

383698

16 SEP 1954



ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico; ácido melíti
co, anhídrido de ácido piromelítico, anhídrido de ácido an
tracén-endo-succínico, ácido tetracloroftálico y ácido dife
nil-orto.orto'-dicarboxílico. Evidentemente, también es po
5 sible emplear mezclas en cada caso de dos o más ácidos poli
carboxílicos o dicarboxílicos.

En calidad de componentes de isocianato se utili
zan diisocianatos o poliisocianatos alifáticos y cicloalifá
ticos así como aromáticos, o combinaciones de estos tipos.
10 Los compuestos cíclicos abarcan en este caso sistemas tanto
condensados como también no condensados. En el último caso
varios anillos pueden estar unidos entre sí mediante hete
roátomos o grupos polivalentes. Además de ello, es posible
también emplear mezclas de dos o más diisocianatos o poliiso
15 cianatos así como también poliuretanos con grupos NCO en ex
ceso, por ejemplo fenil-1.4-diisocianato, toluilén-2.4-diiso
cianato, toluilén-2.6-diisocianato, 3.3'-bis-toluilén-4.4'-
-diisocianato, 3.3'-dicloro-difenil-diisocianato, 3.3'-dime
toxi-4.4'-difenil-diisocianato, 4.4'-dimetil-3.3'-diisocia
20 natodifenilurea, 3.3'-dimetil-4.4'-difenildiisocianato,
4.4'-difenil-diisocianato, 4.4'-difenilmétan-diisocianato,
hexametilén-1.6-diisocianato, 1-metil-2.6-fenildiisocianato,
1-metil-2.4-feniléndiisocianato, naftalén-1.5-diisocianato,
octadecil-diisocianato, feniluretan-diisocianato, 2.4.4'-
25 -difeniléter-triisocianato, trifenilmétan-4.4'.4"-triisocia
nato, trimetil-hexa-metilén-diisocianato, 3-isocianatometil-
-3.5.5-trimetil-ciclohexil-isocianato.

En calidad de compuestos con al menos un grupo
hidroxilo y un grupo epóxido se pueden emplear, por ejemplo,
30 glicidol, 2-metil-glicidol, ésteres glicidílicos de ácidos

383698



hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo ácido láctico, ácido glicólico, ácido hidroxipiválico, ácido 4-(beta-hidroxi-etoxi)-benzoico, ácido 3-cloro-4(beta-hidroxi-etoxi)-benzoico y también monoglicidiléteres de los alcoholes o fenoles polivalentes precedentemente citados, o de los dioles o bisfenoles.

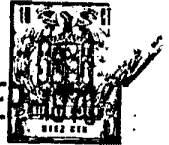
Los nuevos compuestos epoxídicos pueden ser transformados por polimerización térmica, convenientemente a temperaturas por encima de 110°C, para formar productos insolubles reticulados tridimensionalmente.

Dado que las unidades monómeras poseen varios grupos epóxido reactivos, que reaccionan con diferentes grupos funcionales, éstas pueden ser hechas reaccionar por reacción de por sí conocida con ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos o sus anhídridos así como con aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas, que contienen al menos 2 grupos amino primarios o secundarios, para formar productos finales insolubles reticulados tridimensionalmente. Estos compuestos, conocidos en general como los denominados agentes endurecedores en el sector de las resinas epoxídicas, pueden ser empleados en cantidades estequiométricas. Se utiliza en este caso convenientemente 60 hasta 360%, preferiblemente 140 hasta 240% de la cantidad estequiométricamente necesaria. En calidad de compuestos con grupos funcionales capaces de reacción con grupos epóxido, se emplean preferiblemente ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos o sus anhídridos, especialmente anhídrido de ácido maleico.

La reacción se puede llevar a cabo también con cantidades catalíticas, convenientemente 0,1 hasta 5% en pe

383698

16 SEP



so de aminas terciarias o de los llamados ácidos de Lewis, referido al compuesto epoxídico.

5 La polimerización térmica de los compuestos epoxídicos de acuerdo con el invento, o la reacción con compuestos que contienen grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos epóxido, se puede llevar a cabo en presencia de monómeros insaturados capaces de polimerización y/o de los denominados diluyentes reactivos.

10 Se puede trabajar también en presencia de iniciadores de la polimerización, tales como por ejemplo per-sulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-ter-butilo y azodiisobutironitrilo.

15 En calidad de compuestos monómeros insaturados capaces de polimerización, son apropiados especialmente compuestos vinílicos isocíclicos y heterocíclicos tales como estireno, metilestireno, divinilbenceno, vinilcarbazol, y además se pueden utilizar hidrocarburos, cetonas, éteres, ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados, por ejemplo 20 2-clorobutadieno-(1,3), vinilmetilcetona, vinilfeniléter, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, acrilonitrilo, ácido metacrílico, ésteres de ácido metacrílico, metacrilonitrilo, ácido alfa-cloroacrílico, ésteres de ácido alfa-cloroacrílico, ácido vinilacético, nitrilo de ácido 25 vinilacético, acetato de vinilo. Preferiblemente, se emplea estireno.

Entre el gran número de los diluyentes reactivos conocidos en el sector de los epóxidos se han acreditado como especialmente apropiados fenil-glicidiléter, iso-nonil-30 -glicidiléter, 2-etilhexil-glicidiléter así como glicidol.

383698



Mediante el procedimiento de acuerdo con el inven
to se hacen disponibles una pluralidad de nuevos tipos de
resinas epoxídicas con una gama muy amplia de propiedades
mecánicas y térmicas. Las propiedades de los productos fina
5 les son dependientes de los compuestos de partida utiliza-
dos. Por el gran número de los componentes de partida resul
tan muchísimas posibilidades de combinación.

Se obtienen, por ejemplo, productos con muy bue-
nas propiedades térmicas, si se prepara un producto previo
10 de resina epoxídica a base de 2 moles de toluiléndiisociana
to, 1 mol de poliéster (preparado a partir de 1 mol de anhí
drido de ácido maleico y 2 moles de bis-(hidroximetil)-tri
ciclodecano) y 2 moles de glicidol, y se endurece totalmen
te en 24 horas a 240°C con 30% en peso de anhídrido de áci
15 do maleico +30% en peso de glicidol. El producto tiene una
estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Martens
de 240°C.

El producto, que es preparado a partir de 2 moles
de hexametiléndiisocianato, 1 mol de poliéster (preparado
20 a partir de 2 moles de bis-(hidroximetil)-tricyclodecano y
1 mol de anhídrido de ácido maleico) y 2 moles de glicidol,
y que es endurecido totalmente en 24 horas a 180°C con 30%
en peso de anhídrido de ácido maleico +30% en peso de esti
reno, tiene una estabilidad dimensional en caliente de acuer
25 do con Martens de 95°C.

Por ejemplo, tiene muy buenas propiedades como
barniz el producto que ha sido preparado a partir de 2 mo-
les de toluiléndiisocianato, 1 mol de poliéster (preparado
a partir de 2 moles de bis-(hidroximetil)-tricyclodecano y
30 1 mol de anhídrido de ácido succínico) y 2 moles de glici-

383698



dol, con 25% en peso de anhídrido de ácido isooc¹tenilsuccí
nico disuelto en una mezcla de acetona/cloroformo, que ha
sido aplicado sobre una chapa de embutición profunda doble
mente decapada, lijada y desengrasada, y que ha sido endure
5 cido totalmente durante 8 horas a 120°C. Las películas mues
tran una resistencia mecánica de adherencia muy buena y ele
vada dureza. Al flexionar sobre el mandril más pequeño (2
mm), no se puede reconocer ningún daño en las capas de bar
niz. La sección cuadrículada patrón proporciona el valor ca
10 racterístico Gt O B de acuerdo con la norma DIN 53.151, pro
yecto de mayo de 1.964. El grueso de capa es de 18 μ y la
dureza de lapiz es 8 H. Las películas son incoloras y trans
parentes.

15 Productos con dioles de cadena larga y ramifica
dos en los componentes de poliéster, tales como por ejemplo
la mezcla de los alcoholes hidroximetilestearílicos isóme
ros (diol-C₁₉) pueden ser utilizados en calidad de diluyen
tes reactivos con propiedades plastificantes.

20 Las masas de resina de acuerdo con el invento son
apropiadas en calidad de resinas de colada, de impregnación
y de estratificación o laminación, especialmente en la in
dustria electrotécnica, como componentes de aglutinantes,
sobre todo de pegamentos y morteros de resina sintética, co
mo componentes de masas de recubrimiento, especialmente en
25 la industria de la construcción, materias primas para bar
niz para la producción de barnices especialmente resisten
tes a los productos químicos, así como en calidad de compo
nentes de sistemas de barnices exentos de disolventes, ma
sas para fundición, etc. en construcción de moldes y de úti
30 les, materiales espumados. Pueden contener aditivos conoci

383698



dos, tales como por ejemplo materiales de carga, agentes colorantes, plastificantes, en las cantidades usuales para ello.

5 Los siguientes ejemplos deben explicar más ampliamente la solicitud.

Producto previo 1

Preparación de un diéster a base de anhídrido de ácido ftálico y TCD-Diol.

10 148,1 g de anhídrido de ácido ftálico (1 mol);
392,4 g de TCD-diol (2 moles); 5,3 g de ácido para-toluen-sulfónico; 530 g de xileno.

15 En un matraz de fondo redondo de 1 litro con agitador y colector de agua se pone la solución en ebullición a reflujo hasta que ha terminado la separación de agua. La solución es enfriada y el disolvente es eliminado en el evaporador rotativo. El residuo es cargado en un matraz de cuello redondo de 500 ml y es mantenido bajo agitación a 100°C durante 8 horas en el vacío de bomba de eyector de agua (aproximadamente 15 mm de Hg). Después del enfriamiento queda el
20 producto en forma de residuo transparente muy viscoso.

Indice de acidez: 1 gota de NaOH 0,2 N produce el cambio de color de la fenolftaleína.

$$^{\#} \text{IOH}_{\text{teo}} : 207 \quad \text{IOH}_{\text{ef}} : 186 \quad \text{IOH}_{\text{ef}} / \text{IOH}_{\text{teo}} : 0,89$$

$^{\#} \text{IOH}$ = índice de hidroxilo, "teo" = teórico, "ef" = efectivo.

25 Rendimiento, referido al anhídrido de ácido ftálico: 96% de la teoría.

Producto previo 2

Preparación de un diésterdiol a base de éster dimetílico de ácido maleico y TCD-diol.

30 110 g de éster dimetílico de ácido maleico (1 mol),



392,4 g de TCD-diol (2 moles) y 5 g de DDÉE (dilaurato de dibutilestaño) se añaden dosificadamente.

En un matraz de fondo redondo de dos cuellos de 500 ml con colector de agua se calienta a 180°C bajo continua corriente de nitrógeno. Hasta la terminación de la separación de metanol se mantiene la temperatura (durante aproximadamente 2 1/2 horas). Luego, se enfría la masa fundida a 120°C y se trata durante 6 horas más en el vacío de bomba de eyector de agua. El producto es una sustancia transparente plástica.

$$\text{IOH}_{\text{teo}} : 237 \quad \text{IOH}_{\text{ef}} : 163 \quad \text{IOH}_{\text{teo}}/\text{IOH}_{\text{ef}} : 0,69$$

Rendimiento, referido al éster dimetílico de ácido maleico: 97% de la teoría.

Ejemplo 1.

15 A. Preparación de la resina epoxídica 1

50 g de diéster de ácido ftálico-TCD-diol (IOH = 186) (del producto previo 1), 29,2 g de toluiléndiisocianato (0,16 moles) y 12,5 g de glicidol (0,16 moles), se añaden dosificadamente.

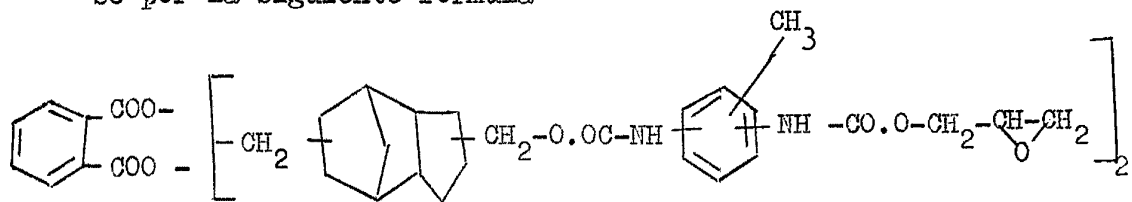
En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml, que está provisto con un termómetro interior, refrigerador de reflujo y embudo de goteo, 29,2 g de toluiléndiisocianato disueltos en la misma cantidad ponderal de benceno anhidro, bajo agitación, se llevan hasta la temperatura de ebullición. Entonces se añaden gota a gota, lentamente, a la solución calentada 50 g de diéster de ácido ftálico-TCD-diol disueltos en 50 g de benceno anhidro, de modo que la temperatura interna no pasa por encima de 90°C (durante aproximadamente 45 minutos). Luego se sigue agitando durante 1 hora. A continuación de esto, se añaden gota a gota

ta a la solución lentamente, en el espacio de 20 minutos, 12,5 g de glicidol también disueltos en la misma cantidad ponderal de benceno. La mezcla de reacción sigue siendo agitada durante una hora más y luego es enfriada a la temperatura ambiente. En el elevador rotatorio se expulsa la mayor cantidad posible de disolvente. El secado definitivo tiene lugar en la estufa de secado a 90°C en el vacío de bomba de eyector de agua hasta que se ha alcanzado la constancia de peso.

10 El producto es cristalino e incoloro. Su índice de epóxido es de 1,61 miliequivalentes/g.

Rendimiento: 91,0 g de producto previo de resina epoxídica.

15 La resina epoxídica 1 obtenida puede representarse por la siguiente fórmula



20

B. Preparación del material sintético

A la resina epoxídica 1 (del ejemplo 1A) se añaden 30% en peso de anhídrido de ácido maleico, 20% en peso de estireno y 30% en peso de glicidol (porcentaje ponderal referido al producto previo de resina epoxídica empleado). La mezcla es calentada a 70 hasta 80°C y es colada en moldes. Las muestras son endurecidas totalmente durante 1 hora a 90°C + 3 horas a 110°C + 24 horas a 240°C. Las muestras totalmente endurecidas tienen una estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Martens de 217°C.

30

383698



1270

Ejemplo 2.

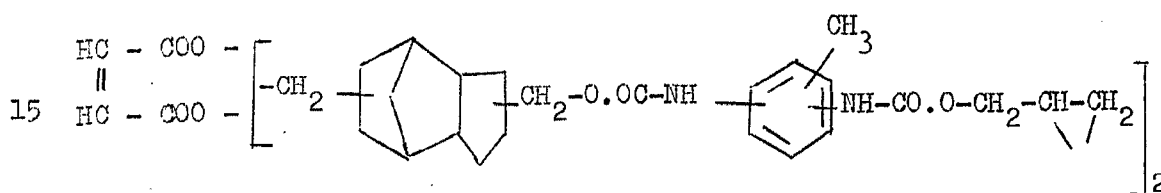
A. Preparación de la resina epoxídica 2

5 55 g de diéster de ácido maleico-TCD-diól (IOH = 163) (del producto previo 2), 29,2 g de toluiléndiisocianato y 12,5 de glicidol, son hechos reaccionar tal como se describe en el Ejemplo 1A, para formar el correspondiente compuesto epoxídico.

Indice de epóxido: 1,78 miliequivalentes/g.

10 Rendimiento: 110 g de producto previo de resina epoxídica.

La resina epoxídica 2 obtenida puede representarse por la siguiente fórmula:



B. Preparación del material sintético

20 100 g de resina epoxídica 2 (ejemplo 2-A) y 27,5 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico son fundidos conjuntamente de modo cuidadoso a 70-80°C y son ajustados de modo homogéneo. A esto se añade además 0,5 g de 2,4,6-tris (dimetil-amino-metil)-fenol, se ajusta esto también de modo homogéneo en la masa y luego se cuele ésta en un útil de

25 placas de 10 mm de espesor. El endurecimiento se lleva en cada caso por calentamiento del útil de placas a 80°C, 100°C y 120°C, en cada caso durante 2 horas. Se obtiene un material sintético con excelentes propiedades de resistencia mecánica y favorables valores de resistencia eléctrica.

383698



Producto previo 3

97,09 g de éster dimetílico de ácido tereftálico (0,5 moles), 98,0 g de TCD-diol (0,5 moles), 73,3 g de mezcla de los alcoholes hidroximetil-estearílicos isómeros (diol C_{19}), y 2,6 g de dilaurato de dibutilestaño, son hechos reaccionar tal como se describe en el Producto previo 2 para formar el correspondiente producto previo 3.

IOH = 102

Rendimiento, referido al éster dimetílico de ácido tereftálico: 98% de la teoría.

Ejemplo 3.

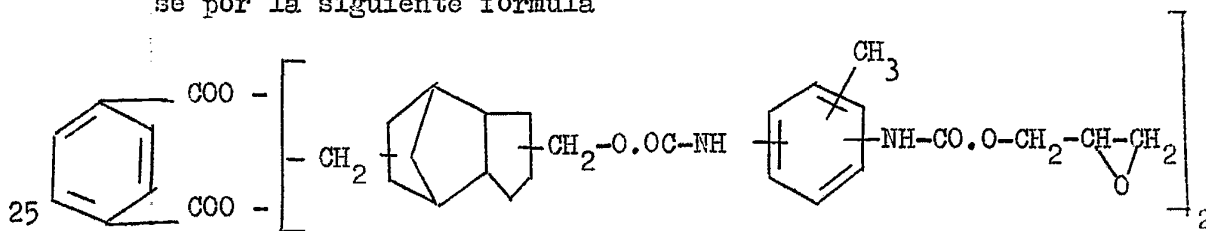
A. Preparación de la resina epoxídica 3

89,0 g de poliéster (del producto previo 3) (IOH = 102), 29,2 g de toluiléndiisocianato, y 12,5 g de glicidol, son hechos reaccionar como en el ejemplo 1A para formar el correspondiente compuesto epoxídico.

Índice de epóxido: 0,9 miliequivalentes/g.

Rendimiento: 130 g de producto previo de resina epoxídica.

La resina epoxídica 3 obtenida puede representarse por la siguiente fórmula



B. Preparación del material sintético

10 g del compuesto epoxídico del ejemplo 3 son disueltos en 50 ml de una mezcla de partes iguales de acetona/cloroformo. Una chapa de embutición profunda doblemente

383698



decapada, con un grueso de 0,5 mm, es lijada, desengrasada y sumergida varias veces en la solución. Después de secar en aire durante 30 minutos los revestimientos de barniz se endurecen previamente durante 1 hora a 70°C y se endurecen totalmente durante 8 horas a 120°C. Las películas acabadas muestran en el ensayo de flexión en mandril y en la sección cuadrículada patrón los valores característicos máximos en cada caso. Al flexionar sobre el mandril más pequeño (2 mm) no se puede reconocer ningún daño en las capas de barniz. La sección cuadrículada patrón proporciona el valor característico Gt O B de acuerdo con la norma DIN 53.151, proyecto Mayo 64. El grueso de capa es de 20 μ y la dureza de lapiz es 9H. Las películas son incoloras y transparentes.

Tal como se emplean los precedentes ejemplos y las normas para la preparación de los productos previos, es posible que además de los nuevos compuestos epoxídicos estén presentes todavía restos de producto de partida que no han reaccionado o sólo lo han hecho parcialmente, de subproducto así como una porción de compuestos de elevado peso molecular, pero con ello no se limita la utilización industrial de los productos de reacción obtenidos ni la reacción para formar el material sintético.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 17 de Septiembre de 1.969, bajo el N° P 19 47 001.0, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

383698

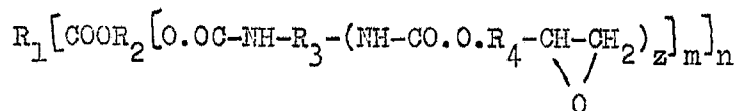


N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Procedimiento para la preparación de materia-
les sintéticos insolubles a base de compuestos epoxídicos
por polimerización térmica de los compuestos epoxídicos, o
por reacción de los mismos con compuestos que poseen grupos
funcionales capaces de reaccionar con grupos epóxidos, ca-
racterizado porque en calidad de compuestos epoxídicos se
emplean compuestos que han sido obtenidos por reacción de
15 un aducto a base de poliisocianatos o diisocianatos y polié-
teres con al menos 2 grupos hidroxilo, el cual posee al me-
nos 2 grupos NCO, con compuestos que contienen al menos un
grupo hidroxilo y un grupo epóxido.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque, en calidad de compuestos epoxídicos se
emplean compuestos de la fórmula



25 en que R₁ significa un radical hidrocarbonado alifático sa-
turado o insaturado con 2 hasta 10 átomos de carbono, un ra-
dical hidrocarbonado aromático, cicloalifático o heterocí-
clico, con 1 hasta 4 anillos, eventualmente sustituido por
30 grupos alcoholilo con 2 hasta 10 átomos de carbono, pudiendo
contener estos radicales además átomos de halógeno, de ni-

14.8.70

383698



trógeno y de azufre; R_2 significa radicalés hidrocarbonados alifáticos, saturados o insaturados, con 2 hasta 19 átomos de carbono, radicales derivados de polialcoholén-glicoles, o radicales hidrocarbonados aromáticos, cicloalifáticos o heterocíclicos, con 1 hasta 4 anillos, que eventualmente pueden estar sustituidos por grupos alcoholo con 2 hasta 10 átomos de carbono; R_3 significa radicales hidrocarbonados alifáticos, especialmente con 4 hasta 10 átomos de carbono o radicales hidrocarbonados cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos, alcoholaromáticos o heterocíclicos con 1 hasta 4 anillos, que eventualmente pueden estar sustituidos por grupos alcoholo o alcoxi con 1 hasta 15 átomos de carbono, grupos uretano, grupos carbamido o átomos de halógeno, pudiendo pertenecer estos anillos a sistemas condensados o no condensados; R_4 significa radicales alcoholeno con 1 hasta 6 átomos de carbono, o radicales de ésteres glicidílicos de hidroxiaácidos, monoglicidiléteres de alcoholes o fenoles polivalentes, y n es 2 hasta 6, m es 1 hasta 5, y z es 1 hasta 3.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aductos con grupos NCO terminales, empleados para la preparación de los compuestos epoxídicos, han sido obtenidos a partir de 2 moles de un diisocianato y 1 mol de un poliéster con grupos hidroxilo terminales preparado a partir de ácidos dicarboxílicos y dioles.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque los poliésteres empleados para la preparación de los aductos han sido obtenidos por reacción de 1 mol de un ácido dicarboxílico y 2 moles de un diol.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca-

383698

16 SEP.



racterizado porque los compuestos epoxídicos han sido obtenidos por reacción de 1 mol del aducto con grupos NCO terminales con 2 moles de un compuesto que contiene un grupo hidroxilo y un grupo epóxido.

5

6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque la polimerización térmica o la reacción de los compuestos epoxídicos con compuestos que poseen grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos epóxido, se lleva a cabo en presencia de monómeros insaturados capaces de polimerización y/o de diluyentes reactivos.

10

7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque la polimerización térmica o la reacción de los compuestos epoxídicos con compuestos que poseen grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos epóxido, se lleva a cabo en presencia de iniciadores de la polimerización.

15

8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque en calidad de compuestos con grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos epóxido, se emplean ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos o sus anhídridos.

20

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque en calidad de compuesto con grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos epóxido, se emplea anhídrido de ácido maleico.

25

10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque en calidad de monómeros insaturados capaces de polimerización se emplean compuestos aromáticos vinílicos.

30

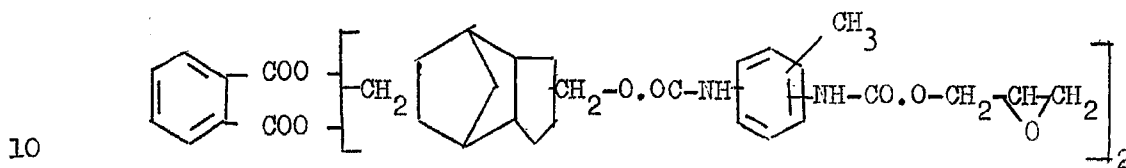
383698

14.8.70

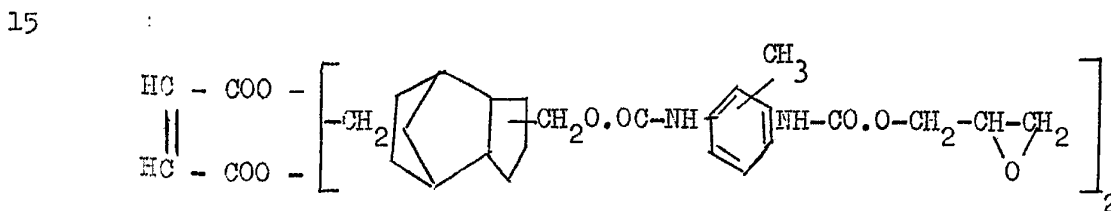
16 SEP 1970

11.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque en calidad de diluyente reactivo se emplea glicidol.

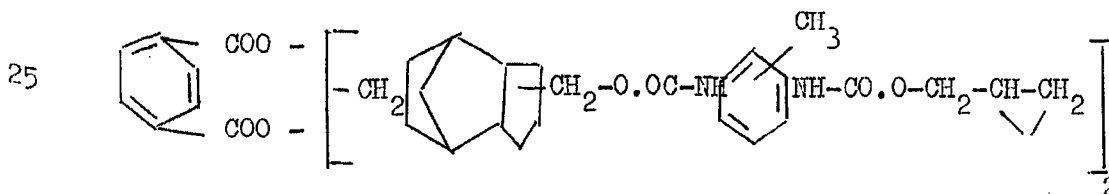
12.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado porque como compuesto epoxídico se emplea un compuesto con la fórmula



13.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado porque como compuesto epoxídico se emplea un compuesto con la fórmula



14.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado porque como compuesto epoxídico se emplea un compuesto con la fórmula



15.- Procedimiento para la preparación de materiales sintéticos insolubles a base de compuestos epoxídicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante

30

14.8.70

383698



cede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 16 SEP. 1970
P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Federa *Arte*

383698

[Signature]
14.8.70
/AMC/