

401383



7 A 197

P.- 50.538

Handwritten text in a box: *e o s g*

P 21 38 116.8 und
P 21 64 489.3

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

con domicilio en Iversstrasse 57, Hamburgo 70, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RESINAS SINTE-
TICAS CONSTITUIDAS POR RESINAS EPOXIDICAS MODIFICA-
DAS POR GRUPOS ESTERES ACETOACETICOS"

(Clase Internacional CO8g)

401383



La invención se refiere a resinas epoxidicas mo-
dificadas por grupos ésteres acetoacéticos y a un procedi-
miento para su producción. Es conocida hacer reaccionar
dicetenos, con la ayuda de diversos catalizadores, p.ej.
5 aminas terciarias o sales alcalinas de ácidos carboxili-
cos, con compuestos que contienen grupos alcohólicos OH,
formándose los correspondientes ésteres acetoacéticos.
Esta reacción puede llevarse a cabo también con polimeros
que contienen grupos OH alcohólicos, tales como alcohol
10 polivinílico.

También es conocido hacer reaccionar ésteres
acetoacéticos con compuestos metálicos a formar quelatos
bajo formación de estructuras cíclicas estables. Tales
quelatos pueden prepararse también si los grupos ésteres
15 acetoacéticos son componentes de mayores moléculas.

Ahora se ha encontrado que se obtienen nuevas
resinas epoxidadas modificadas, si los grupos OH libres de
la resina epoxidica por lo menos en parte se hacen reac-
cionar, en presencia de un catalizador, con dicetenos a
20 formar grupos ésteres acetoacéticos y, en el caso dado,
los productos de reacción se hacen reaccionar en presen-
cia de un disolvente

- a) con un alcoholato de por lo menos un metal
formador de quelato o
25 b) primeramente con un alcoholato alcalino

401383



y luego con por menos una sal de por lo menos un metal formador de quelato o

5 c) en presencia de aminas terciarias con por lo menos una sal de por lo menos un metal formador de quelato.

10 En ésto, por lo general, se aplica el diceteno en una cantidad tal que la cantidad del diceteno es a lo sumo equivalente a aquella de los grupos hidroxilo libres. En ésto, el diceteno reacciona prácticamente tan solo con los grupos hidroxilo alcohólicos de la resina epoxídica, de modo que se forman ésteres acetoacéticos que al mismo tiempo contienen grupos epóxidos.

15 Comunmente se lleva a cabo la reacción a una temperatura elevada, generalmente no encima de 120°C, de preferencia, entre 40 y 80°C, variando la temperatura según la resina epoxídica. De preferencia, se trabaja en fase líquida. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar una resina líquida o fundida o también una solución, respectivamente dispersión, en un disolvente inerte para el diceteno, tal como una cetona, p.ej. metiletilcetona, metiliso
20 butilcentona, ciclohexanona; un diéter etilenglicólico, p.ej. el éter dietílico; un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo clorado o similares, y entonces a veces puede trabajarse también a la temperatura ambiente. A veces,
25 sin embargo, puede ser también deseado aplicar el diceteno

401383



5 en un exceso, calculado sobre los grupos OH libres, en cuyo caso se hace reaccionar también una parte de los grupos epóxidos. Por determinación del índice de epóxido, puede contralorearse el desarrollo de la reacción según el invento.

Es ventajoso realizar la reacción en presencia de un catalizador incapaz de catalizar una reacción de grupos epóxidos entre si o con otros grupos existentes en la mezcla de reacción. Catalizadores apropiados son, a título de ejemplo, sales metálicas de ácidos mono-
10 o policarboxílicos, p. ej. ácidos grasos de bajo peso molecular, tales como acetato, propionato o isononato de sodio o potasio o acetato de calcio u otras sales alcalinotérreas o alcalinas. Como material de partida son
15 apropiadas las más diversas resinas epoxídicas usuales, siempre que contengan grupos hidroxilo libres, por ejemplo tales a base de fenoles polivalentes, tales como difenilpropano, difenilolmetano, trifenilolmetano, y clorohidrinas, p. ej. epiclorhidrina, los cuales eventualmente
20 pueden estar también substituidos, p.ej. por grupos alquilo, alcoxi, halógeno y/o nitro. Además, son apropiados también compuestos epoxídicos alifáticos. También es posible emplear, como substancias de partida, resinas epoxídicas parcialmente esterificadas, p.ej. con ácidos
25 grasos saturados o insaturados con 1 a 22 átomos de car-



5 bono, tales como aquellos de aceites vegetales, p.ej. ácidos grasos de aceite de linaza, de aceite de soya, de aceite de ricino; además, con ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido benzóico y sus derivados, p.ej, ácidos toluílicos.

10 Las resinas modificadas con grupos ésteres acetoacéticos según la invención, en la mayoría de los casos, tienen un color claro y una viscosidad considerablemente más baja y, tratándose de resinas líquidas, también una menor tendencia a la cristalización que las resinas de partida. Cuanto menor sea el número de grupos OH reaccionados, tanto más baja será la viscosidad. La reducción de la viscosidad implica una buena posibilidad de elaboración de las resinas, en virtud de que deja de
15 ocurrir una cristalización molestante. Mediante una dosificación exacta del diceteno - p.ej. 1 mol de diceteno por 2 grupos hidroxilo - puede provocarse también una esterificación parcial de las resinas epoxídicas. Esta forma de realización tiene la ventaja de que se aumenta el
20 número de grupos funcionales en la molécula y con él la reactividad de la resina.

El número de grupos ésteres acetoacéticos por 1000 unidades de peso molecular varía según el tipo de resina empleado y según la proporción de los grupos OH
25 reaccionados con el diceteno, calculada sobre el total

401383

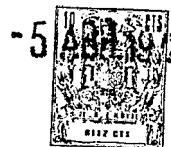


de grupos OH. En el caso de resinas de bajo peso molecular, p.ej. a base de difenilolpropano y epiclorohidrina con pesos moleculares de aproximadamente 350 a 500, corresponden, por ejemplo, a cada 1000 unidades de peso molecular como máximo aproximadamente 0,25 hasta aproximadamente 0,9 grupos ésteres acetoacéticos. En el caso de resinas de igual base del peso molecular de 900 a 1400, pueden incorporarse como máximo aproximadamente 2 a 2,5 grupos cetoésteres. Conforme a ello, las resinas pueden contener, por ejemplo, como mínimo 0,2, preferiblemente como mínimo 0,5 grupos ésteres acetoacéticos por 1000 unidades de peso molecular. Debajo de este valor, por lo general, en el caso de las mencionadas resinas epoxídicas no se obtienen las propiedades óptimas; no obstante, también resinas epoxídicas con bajas proporciones de grupos ésteres acetoacéticos caen dentro del alcance de la invención.

En la ecuación de reacción (1) (véase Hoja de Fórmulas), se ha representado la reacción según el invento de una resina epoxídica (I) a base de difenilolpropano y epiclorohidrina con diceteno, en cuyo caso los grupos hidroxilo libres fueron transformados cuantitativamente en grupos ésteres acetoacéticos (véase compuesto III).

De acuerdo con una forma de realización del

401383



invento, pueden hacerse reaccionar resinas epoxídicas de bajo contenido de grupos OH primeramente con compuestos que contienen grupos hidroxilo, p.ej. con fenoles. Los grupos OH así introducidos adicionalmente pueden transformarse también con diceteno en grupos ésteres acetoacéticos.

Las resinas de acuerdo con el invento pueden contener, como quelatos, también átomos de metal químicamente ligados. Estas resinas tienen la ventaja de que, además de los metales, contienen todavía grupos epóxidos intactos que tanto como antes están a disposición para las reacciones usuales de grupos epóxidos.

Los metales incorporados a modo de quelatos, por lo general, son polivalentes, preferiblemente bivalentes. Metales formadores de quelatos apropiados son, por ejemplo aquellos del primero hasta el sexto grupo principal y secundario, así como del séptimo y del octavo grupo secundario del sistema periódico, tales como magnesio, calcio, zinc, cadmio, cobre, cobalto, níquel, manganeso, estaño, plomo, mercurio, vanadio cerio, aluminio, hierro, cromo.

Los metales polivalentes convenientemente están saturados por lo menos parcialmente por la formación de quelato, pudiendo las valencias del metal que no están ligadas como grupos quelatos, estar saturadas por radica-

401383



les hidrocarburos, preferiblemente por radicales arilo o alquilo (véase compuesto VI). La reacción de la formación puede ser muy generalizada, según la funcionalidad del componente resina epoxídica y de aquél del compuesto metálico formador de quelato.

5 Por regla general, en la reacción de las resinas epoxídicas modificadas por ésteres acetoacéticos con los metales, se procede de tal manera que por equivalente de metal capaz de formar quelato, se aplica un equivalente de un grupo éster acetoacético. Pero también puede emplearse una menor cantidad de compuesto metálico (Ejemplo 10). También es posible una combinación de varios metales. Para esto, puede hacerse reaccionar una mezcla de compuestos metálicos formadores de quelatos o bien llevarse a cabo una reacción de varias etapas con compuestos de distintos metales. Los métodos a) hasta c) son realizados convenientemente entre 0° y 120°C, preferiblemente entre 10° y 60°C.

15 Según la forma de realización del invento, la reacción de varias etapas bajo formación de quelato puede efectuarse de tal manera que primeramente se liga químicamente una parte de las valencias de metal por reacción con un compuesto de bajo peso molecular, por ejemplo un compuesto orgánico monómero, por ejemplo por reacción de un compuesto de β -dicarbonilo, tal como éster aceto-

401383



acético (compárese Ejemplo 14) o acetilacetona. Subsiguientemente, este producto de reacción conteniendo metal, se hace reaccionar con la resina epoxídica. Esta forma de proceder tiene la ventaja de que, por ejemplo, un metal en
5 si trivalente puede ser incorporado en una resina epoxídica bajo formación de quelato, vale decir, bajo saturación cuantitativa de todas las valencias por la formación de quelato, sin que la formación de quelato conduzca a una reticulación no deseada.

10 Es también posible que los grupos epóxidos de las resinas epoxídicas se hacen reaccionar primeramente, p.ej. se esterifican por lo menos parcialmente y que recién entonces se introducen grupos ésteres acetoacéticos y éstos según la invención se transforman ulterior-
15 mente en quelatos.

Si, p.ej. una resina epoxídica que término medio por molécula no contiene más de un grupo éster acetoacético, se hace reaccionar con un componente de metal mono- o polivalente, se obtienen productos de bajo peso
20 molecular que, gracias a su solubilidad en los disolventes usuales para resinas epoxídicas, son fácilmente elaborables y, por esto, particularmente interesantes.

Si, por otra parte, se hace reaccionar p.ej. una resina epoxídica que término medio contiene más de
25 un grupo éster acetoacético por molécula, con un compues-

401383



to de un metal bivalente, se llega a obtener un producto de mayor peso molecular. Una resina epoxídica que tiene por término medio dos grupos ésteres acetoacéticos por molécula, es bifuncional en cuanto a su posibilidad de formación de quelato. Si ésta se hace reaccionar ahora con un formador de quelato que consta de un metal bivalente, po.ej. zinc o estaño, y es decir, de tal modo que a 1 átomo-gramo de metal corresponden 2 equivalentes de grupos ésteres acetoacéticos, debería esperarse la formación de un polímero lineal. En realidad se obtienen, además de componentes fácilmente solubles de bajo peso molecular, también componentes de mayor peso molecular que muestran un grado de reticulación más o menos elevado (Ejemplo 16).

15 Si una resina epoxídica que tiene por término medio dos o más grupos ésteres acetoacéticos por molécula, se hace reaccionar con un metal trivalente, se obtiene un producto reticulado (Ejemplo 17) que, por regla general, no es soluble.

20 Todas las tres formas de realización del procedimiento según la invención para la producción de resinas epoxídicas modificadas por grupos ésteres acetoacéticos y conteniendo metales, tienen la ventaja de que en la reacción quedan conservados los grupos epóxidos de la resina. Esto puede comprobarse analíticamente.

25

401383



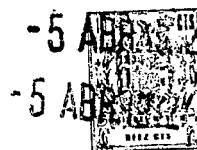
En la ecuación (2) (véase Hoja de Fórmulas), se ha representado la forma de proceder a) para un metal bivalente. En la misma, $Me(OR)_2$ significa un alcoholato de un metal bivalente, siendo R un radical alquilo con 5 1 a 8, particularmente 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo o butilo.

La ecuación (3) (véase Hoja de Fórmulas) representa el modo de proceder c) también para un metal bivalente. En la misma, MeX_2 significa una sal metálica 10 soluble en un disolvente aprotónico, p.ej. un nitrato, un nitrito, un sulfato, un acetato, pero preferiblemente un halogenuro, tal como cloruro, bromuro, yoduro.

El alcohol que, según las formas de realización a) y b), se libera del alcoholato metálico, puede 15 ser eliminado en forma sencilla, p.ej. por destilación. La sal metálica formadora de quelato se hace reaccionar en las formas de realización b) y c) convenientemente en forma disuelta o suspendida. En esto, el metal que proviene del alcoholato y que en la primera etapa fué in- 20 corporado en el grupo éster acetoacético bajo formación de enolato, se presenta como sal y puede ser eliminado en forma sencilla, p.ej. por filtración, decantación o centrifugación.

Para la forma de realización b) son apropiados 25 dos disolventes aprotónicos fuertemente polares que tie-

401383

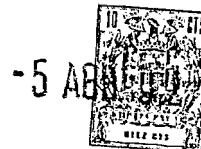


nen una buena capacidad disolvente tanto para sales, como también para resinas epoxídicas, preferiblemente sulfóxido de dimetilo o dimetilformamida. Son apropiadas, por ejemplo, también dimetilacetamida, éter dietílico de etilenglicol, tetrametilúrea, tetrametilensulfona, N-metilpi-
5 rrolidona, triamida de ácido hexametilfosfórico, ciclohexanona, isoforona, acetofenona y carbonato de etileno.

Según la forma de realización c), el ácido liberado en la reacción es recogido con la amina (Ejemplo
10 13). En cada caso, la presencia del disolvente es necesario para disolver los componentes aplicados, p.ej. la sal metálica, así como la resina epoxídica. La amina es elegida convenientemente de tal modo que no cataliza ni la reacción de los grupos epóxidos entre sí, ni con otros
15 componentes de reacción.

Para todas las formas de realización es aconsejable trabajar bajo exclusión de agua. Por esta razón, se eliminará generalmente también el agua de hidratación presente en muchas sales, dado que, en algunos casos, la
20 presencia de agua provocaría la formación de hidróxidos metálicos que ya no pueden reaccionar más con grupos ésteres acetoacéticos.

Aminas terciarias apropiadas son particularmente tales cuya basicidad (valor pKa, véase Heinz Beck
25 "Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer



Reaktionen (1964) página 62) no es mayor de aproximadamente 10, porque de otra manera sería catalizada la reacción del grupo epóxido con si mismo. A título de ejemplo son mencionadas dimetilisopropilamina, dimetil-ter-butilamina, 5 N,N-dimetilanilina, tri-n-butilamina, tri-isopropilamina. Convenientemente se aplican las aminas por lo menos en tal cantidad que neutralizan el ácido formado en la formación de quelato.

No es necesario ligar con los grupos ésteres 10 acetoacéticos todas las valencias del metal de un formador de quelato bajo formación de quelato. En algunos casos basta más bien que las restantes, p.ej. las valencias excedentes de 1, estén saturadas por otros componentes de reacción, por ejemplo: por radicales hidrocarburos, 15 preferiblemente radicales arilo o alquilo, tales como radicales fenilo o naftilo eventualmente substituidos por grupos hidrocarburos alifáticos, particularmente por alquilo, además por radicales n- o iso-butilo y n- o iso-propilo (Ejemplo 14). Estos radicales no son alterados 20 en la formación de quelato. Tales radicales están ligados preferiblemente a átomos de mercurio, plomo y estaño. De esta manera se crea la posibilidad de realizar la formación de quelato con un formador de quelato de un metal de tres o más valencias, sin que se produzca una re- 25 ticulación prematura indeseada de la resina (Ejemplo 15).

401393

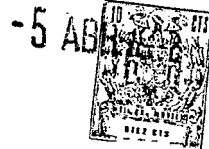


Tal producto de reacción se ha representado en la fórmula (VI) (véase Hoja de Fórmulas).

Es también posible que se haga reaccionar el compuesto metálico primeramente con un compuesto de β -dicarbonilo, después de lo cual el producto de reacción conteniendo metal se hace reaccionar con la resina epoxídica.

La reacción de las resinas epoxídicas conteniendo grupos ésteres acetoacéticos, con los compuestos metálicos formadores a formar quelatos, se desarrolla en los procedimientos descritos comunmente ya a la temperatura ambiente. Pero se la puede llevar a cabo también a temperatura más altas, debiendo, sin embargo, prestarse atención a la posibilidad de los grupos epóxidos de ser afectados por influencias térmicas. El límite de la influencia afectante está, por lo general, a 100°C, pero en el caso del procedimiento del tipo c), en la mayoría de los casos, a una temperatura más baja, a saber de 50°C. Un contralor del contenido de grupos epóxidos es factible por los conocidos procedimientos analíticos para la determinación del contenido de epóxido en resinas epoxídicas. Además, puede vigilarse no solamente la formación de la estructura de quelato, sino también la desaparición de grupos epóxidos, por espectroscopia infrarroja.

Las resinas conteniendo metales tienen la ven



taja de que ya se endurecen sin la adición de un agente endurecedor, si se las calientan durante tan solo poco tiempo, p.ej. durante 20 minutos como máximo, a temperaturas de 160 a 200°C (Ejemplo 10). Sin embargo, también
5 es posible endurecer las mismas con otros agentes endurecedores usuales a una temperatura elevada o a la temperatura ambiente, procediendo el endurecimiento a veces más rápidamente que aquél de las resinas epoxídicas usuales.

10 Las resinas epoxídicas conteniendo metales pueden tener un contenido de metal de hasta 15% en peso y a veces también un contenido mayor, según sea el tipo del metal y de la resina epoxídica empleados, pudiendo ser mayor el contenido de metal particularmente en resinas epoxídicas alifáticas.
15

En vista de que los grupos epóxidos de las resinas epoxídicas libres de metales y conteniendo metales, de acuerdo con la invención, son intactos, permiten las usuales reacciones con grupos epóxidos, p.ej. el endurecimiento usual con poliaminas, p.ej. aminas alifáticas primarias y secundarias, tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, aminas aromáticas y cicloalifáticas, poliaminoamidas, poliaminoiminas, vale decir, productos de reacción de poliaminas con ácidos policarboxílicos, pero que contienen todavía grupos amino
20
25

401383



primarios y secundarios libres; con resinas sintéticas
conteniendo grupos hidroxilo, tales como resinas de fe-
nol, de úrea y de melamina, respectivamente sus produc-
tos de eterificación, además, con anhídridos de ácidos
5 policarboxílicos, con aductos de resinas epoxídicas-ami-
nas, con alcoholes polivalentes y similares. Además, los
grupos epóxidos pueden esterificarse con ácidos orgáni-
cos, p.ej. ácidos grasos con 2 a 22 átomos de carbono,
tales como ácido acético o los ácidos grasos naturales
10 o pueden hacerse reaccionar con aminas secundarias. Ade-
más, se encontró, por ejemplo, que su endurecimiento en
frío con todos los agentes endurecedores que contienen
grupos amino, vale decir, tanto con aminas de bajo peso
molecular, como también con p.ej. resinas de poliamono-
15 amidas, procede en forma substancialmente más rápida que
aquél de las resinas epoxídicas usuales.

Además, en los grupos ésteres acetoacéticos
pueden llevarse a cabo reacciones específicas que pueden
atribuir adicionalmente a reticulaciones o que de por sí
20 son interesantes. Por ejemplo, es posible la reacción del
grupo éster acetoacético con mezclas apropiadas de formal-
dehído y aminas bajo formación de bases de Mannich. Con
ésto puede aumentarse la viscosidad de las resinas epoxi-
dicas. En algunos casos, ésto puede ser deseado, si se
desea lograr una solidificación rápida. Una posibilidad



5 ulterior es, p.ej. la reacción de los grupos ésteres acetacéticos con aldehídos, tales como formaldehído, bajo formación de grupos reactivos alquilol, particularmente metilol; además, la reacción con aminas bajo formación de ésteres de ácido β -amino-crotónico.

Gracias a la buena propiedad de endurecimiento, así como a otras propiedades de elaboración, las resinas epoxídicas según el invento - tanto con, como también sin átomos metálicos ligados - pueden encontrar una aplicación múltiple, p.ej. para la producción de recubrimientos y de cuerpos configurados, vale decir, p.ej. para lacas, revestimientos de pintura, adhesivos, preparados de impregnación, cuerpos de capa, masas para la producción de piezas configuradas o moldeadas, particularmente para fines electrotécnicos, además, en el sector de edificación, para la marcación de caminos a carreteras o para fines similares. Los recubrimientos, hechos de los productos según la invención, muestran un buen brillo, una buena dureza, elasticidad y buenas propiedades adhesivas, particularmente sobre superficies metálicas y bases no metálicas. La solidificación, respectivamente el endurecimiento, puede proceder a la temperatura ambiente, pero también a una temperatura elevada. Los recubrimientos llegan a ser no pegajosos, respectivamente a ser sólidos más rápidamente que los recubrimientos a base de

10
15
20
25

401383



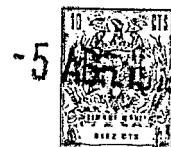
las usuales resinas epoxídicas no modificadas. Además, los recubrimientos, particularmente tales de resinas conteniendo metales, cuyo metal forma inones incoloros, tales como zinc y estaño, muestran un color claro.

5 En los siguientes ejemplos, las partes son partes en peso y los porcentos son porcentos en peso.

Ejemplos:

10 1) En un matraz redondo equipado con un refrigerador de reflujo, termómetro y dispositivo agitador, que tiene una capacidad de 2 litros, se disuelven 500 g de una resina epoxídica sólida preparada de 4,4-difenilolpropano y epiclorohidrina, con un índice de epóxido (= % en peso de óxido de epóxido) de 6,50, en 125 g de metiletilcetona y se mezcla la solución con 0,3 g de acetato de sodio anhidro pulverulento. Bajo agitación continua, se calienta la mezcla bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 15 60°C. Entonces, mediante un embudo de goteo, se instilan 20 40 g de diceteno, de tal modo que la temperatura de la mezcla de reacción no exceda de 70-75°C. Una vez terminada la instilación de diceteno, se mantiene la temperatura de la preparación todavía durante una hora a 60°C. Entonces se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y se 25 elimina el acetato de sodio por filtración. Después de la

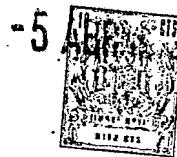
401383



eliminación del disolvente por destilación bajo presión reducida, se obtiene una masa rojiza en forma de un jarabe cuya viscosidad -medida a 60°C en un viscosímetro giratorio - , en comparación con la resina de partida, bajó de 7,580 cp a 6,050 cp. La preparación fué calculada de tal modo que fueron esterificados con ácido acetoacético prácticamente todos los grupos OH alcohólicos de la resina epoxídica aplicada (por término medio un 0,5% de equivalente de OH por mol de resina epoxídica). Del índice de epóxido se calcula, para el producto, un índice de epóxido de 6,00. Se encontró 6,14.

2) Bajo las condiciones de reacción indicadas en el Ejemplo 1, se disuelven 700 g de una resina epoxídica sólida preparada de difenilolpropano y epiclorohidrina, con un índice de epóxido de 3,34 , en 300 g de metil-etilcetona y, después de la adición de 0,4 g de acetato de sodio anhidro, se hizo reaccionar la solución con 66 g de diceteno. Después de la eliminación del disolvente por destilación, se obtuvo una masa vidriosa sólida rojiza. La preparación fué calculada de tal modo que fué esterificada con ácido acetoacético la mitad de los grupos OH alcohólicos de la resina epoxídica aplicada (por término medio 2,15 equivalentes de OH por mol de resina epoxídica). Del índice de epóxido de 3,34 de la resina de partida se calcula, para el producto, un índice de epóxi-

401383



do de 3,09. Se encontró 2,90.

3) Bajo las condiciones de reacción indicadas en el Ejemplo 1, se disuelven 700 g de una resina epoxídica sólida preparada de difenilolpropano y epíclorohidri-
5 na, con un índice de epóxido de 1,72, en 300 g de metil-
etilcetona y, después de la adición de 1,0 g de acetato de sodio anhidro, se hace reaccionar la solución con 168 g de diceteno. Después de la eliminación del disolvente por destilación, se obtiene una masa vidriosa sólida
10 rojiza. La preparación fué calculada de tal modo que fueron esterificados con ácido acetoacético prácticamente todos los grupos OH alcohólicos de la resina epoxídica aplicada (por término medio 5,35 equivalentes de OH por mol de resina epoxídica). Del índice de epóxido de 1,72
15 de la resina de partida se calcula, para el producto, un índice de epóxido de 1,39. Se encontró 1,35.

4) 100 g de un producto que fué preparado bajo las condiciones indicadas en el Ejemplo 1, por reacción de una resina epoxídica preparada de difenilolpropano y
20 epíclorohidrina, de un índice de epóxido de 3,34, con diceteno (2 moles de diceteno por 1 mol de resina epoxídica) y que después de la reacción tiene un índice de epóxido de 2,79, se disuelven en 64 g de éter monoetilico de etilenglicol y se mezclan con 17 g de dipropilentríam-
25 mina. Esta mezcla queda gelificada a 20°C al cabo de 18



minutos.

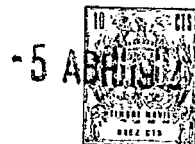
Ensayo de comparación: 100 g de la resina epoxídica empleada como producto de partida, pero no reaccionada con diceteno, se disuelven en 64 g de éter monoetilico de etilenoglicol y se mezclan con 17 g de dipropilentrina. Esta mezcla queda gelificada a 20°C recién al cabo de 4 horas.

5) 100 g de un producto que fué preparado por reacción de una resina epoxídica obtenida de difenilpropileno y epiclorohidrina con un índice de epóxido de 1,72 según el Ejemplo 1), con diceteno (5,3 moles de diceteno por 1 mol de resina epoxídica) y que, después de la reacción tiene un índice de epóxido de 1,35, se disuelven en 64 g de éter monoetilico de etilenglicol y se mezcla la solución con 15 g de dipropilentrina. Esta mezcla tiene un tiempo de acabado de 7 minutos.

Ensayo de comparación: 100 g de la resina epoxídica empleada como substancia de partida, se disuelven en 64 g de éter monoetilico de etilenglicol y la solución se mezcla con 15 g de dipropilentrina. Esta mezcla tiene a 20°C un tiempo de acabado de más de 24 horas.

6) 100 g del producto de reacción descrito en el Ejemplo 5), se disuelven en 50 g de éter monoetilico de etilenglicol y se mezcla la solución con 50 g de una poli-aminoamida de un ácido graso dímero, corriente en el comer-

401383



cio. Esta mezcla tiene un tiempo de acabado de 8 minutos.

Ensayo de comparación: 100 g de la resina epoxídica empleada como sustancia de partida se disuelven en 50 g de éter monoetilico de etilenglicol y se mezcla la solución con 50 g de la resina de poliaminoamida según el Ejemplo 6). Esta mezcla tiene a 22°C un tiempo de acabado de más de 7 horas.

7) 100 g del producto de reacción descrito en el Ejemplo 5), se disuelven en 45 g de metiletilcetona y 50 g de tolueno y en la solución se distribuyen 12 g de dipropilentríamina. La mezcla es aplicada a placas de vidrio en un espesor de capa de 100 μ y es esmaltada durante 20 minutos a 100°C. Se obtiene una película brillante de color pardo claro, de buena dureza (180 segundos de péndulo, medidos con el dispositivo pendular según König DIN 53 157) y de muy buena elasticidad, cuya película es resistente a acetona y xileno.

8) Una solución de 500 g de una resina epoxídica que contiene un grupo éster acetoacético por molécula de resina epoxídica y que fué obtenida según el Ejemplo 2) por reacción de diceteno con una resina epoxídica sólida de un índice de epóxido de 3,34, preparada de 4,4'-difenilolpropano y epiclorohidrina, en 300 g de metiletilcetona se mezcla a la temperatura ambiente con una solución de 30 g de tri-isopropilato de aluminio en 100



de butanol y se agita la mezcla durante una hora. Entonces se elimina el disolvente por destilación a 60°C bajo una presión de 12 mm Hg. Se obtienen 503 g de resina como masa sólida amarilla vidriosamente transparente.

5 Contenido de aluminio: calculado 0,8%; encontrado 0,8%.

9) 30,6 g de cloruro de zinc anhidro se disuelven en 60 g de metanol absoluto y se mezclan con una solución de 10,35 g de sodio en 150 ml de metanol absoluto. Después de una agitación durante media hora a la temperatura ambiente (22°C), se separa el cloruro de sodio formado por filtración bajo condiciones anhidras.

La solución así obtenida de metilato de zinc es introducida bajo agitación a la temperatura ambiente bajo condiciones anhidras en una solución de 510 g del producto de reacción de una resina epoxídica con diceteno, descrito en el Ejemplo 8), en 300 g de tetrahidrofurano absoluto. Después de una agitación durante dos horas a la temperatura ambiente, se elimina el disolvente por destilación. Se obtienen 515 g de un producto sólido amarillo claro vidriosamente transparente. Contenido de zinc: calculado 2,78%; encontrado 2,64%.

10) 10,9 g de cloruro de estaño bivalente anhidro se disuelven en 20 g de metanol absoluto y se mezclan con una solución de 2,35 g de sodio en 50 g de metanol absoluto. Después de una agitación durante media hora a la

401383



temperatura ambiente, por filtración bajo condiciones anhidras se separa el cloruro de sodio formado.

La solución así obtenida de metilato de estaño bivalente, bajo las condiciones según el Ejemplo 9), es mezclada con una solución de 167 g de la resina epoxídica modificada con diceteno, descripta en el Ejemplo 8, en 100 ml de tetrahidrofurano absoluto y es elaborada. Después de la eliminación del disolvente por destilación, se obtienen 171,2 g de una masa sólida vidriosamente transparente de color amarillo claro. Contenido de estaño: calculado 3,92%; encontrado 4,04%.

11) Una solución de 220 g de la resina epoxídica modificada con diceteno, descripta en el Ejemplo 8, en 200 g de tetrahidrofurano absoluto es mezclada bajo agitación y exclusión de la humedad del aire a la temperatura ambiente con una solución de 4,6 g de sodio en 50 g de metanol absoluto.

Al cabo de 10 minutos, se inyecta la mezcla bajo pulverización en una solución de 31,8 g de acetato de mercurio bivalente anhidro en 75 g de metanol absoluto. La separación de acetato de sodio que comienza de inmediato, queda terminada después de una agitación durante tres horas a la temperatura ambiente. Por filtración se separa el acetato de sodio. Después de la eliminación del disolvente por destilación, se obtienen 235 g de un



producto vídrioso de color amarillo. Contenido de mercurio: calculado 8,50%; encontrado 8,54%.

12) En la solución obtenida según el Ejemplo 11, se introduce bajo agitación una solución de 32,5 g de acetato de plomo bivalente seco en 50 g de metanol absoluto. Después de una agitación durante 3 horas, se separa por filtración el acetato de sodio precipitado y se elimina el disolvente por destilación. Se obtienen 235 g de un producto vídrioso de color amarillo. Contenido de plomo: calculado 8,65%; encontrado 8,40%.

13) Una solución de 200 g de la resina epoxídica modificada con diceteno, descripta en el Ejemplo 2, en 100 g de sulfóxido de dimetilo anhidro es agitada bajo exclusión de humedad a 26°C con una mezcla consistente en 20 g de trietilamina y en una solución de 12 g de cloruro de zinc anhidro en 100 g de sulfóxido de dimetilo anhidro. Después de una agitación durante 3 horas a 26°C, por instilación de la solución en 500 g de agua, se precipita el producto y se lo separa. Entonces se lo redissuelve en 100 g de sulfóxido de dimetilo y se lo precipita nuevamente en 500 g de agua. Después de la separación, se elimina el agua contenida todavía en el producto, por destilación azeotrópica con tolueno. Subsiguientemente se elimina por destilación el tolueno todavía contenido. Se obtienen 210 g de una resina idéntica con la pre-

401383



parada en el Ejemplo 9. Contenido de zinc: calculado 2,78%; encontrado 2,80%.

14) 136 g de tri-n-butilato de aluminio se disuelven en 100 g de n-butanol y se calienta la solución
5 con 36,4 g de éster etilacetoacético durante 30 minutos a 60°C bajo exclusión de humedad.

Una resina epoxídica según el Ejemplo 2, se hace reaccionar totalmente con diceteno, de modo que una molécula de resina epoxídica es portadora de dos grupos
10 ésteres acetoacéticos. 250 g de esta resina se disuelven en 100 g de metiletiletetona y se agitan a la temperatura ambiente con la solución de butilato de aluminio parcialmente
15 100 g de metiletiletetona y se agitan a la temperatura ambiente con la solución de butilato de aluminio parcialmente
15 60°C y 12 mm Hg. Se obtienen 312 g de una masa vidriosa sólida. Contenido de aluminio: calculado 2,39%; encontrado 2,45%.

15) 115,5 g de cloruro trifenilico de estaño se disuelven en una mezcla de 450 g de metanol absoluto y
20 300 g de tetrahidrofurano absoluto y se mezcla la solución con una solución de 7,02 g de sodio en 150 ml de metanol absoluto.

Después de una agitación durante dos horas a la temperatura ambiente, se separa por filtración el
25 precipitado formado de cloruro de sodio. La solución ob-



tenida de metilato trifenilico de estaño se reune bajo
agitación con una solución de 600 g de la resina epoxi-
dica modificada con diceteno, descripta en el Ejemplo 2,
en 300 g de tetrahidrofurano absoluto. Después de una
5 agitación ulterior durante dos horas a la temperatura
ambiente y después de la eliminación del disolvente por
destilación, se obtienen 696 g del producto vidriosamen-
te sólido de color pardo rojizo de la fórmula VI (véase
Hoja de Fórmulas). Contenido de estaño: calculado 5,51%;
10 encontrado 5,45%.

16) 500 g de una resina epoxídica modificada con
diceteno a base de difenilolpropano y epiclorohidrina con
un índice de epóxido de 1,47 que por término medio contie-
ne 2 grupos ésteres acetoacéticos por molécula de resina
15 epoxídica, se disuelven en 300 g de metiletilcetona. Bajo
agitación a la temperatura ambiente, a esta solución se
agregan 29 g de metilato de zinc en 150 ml de metanol ab-
soluta, que fueron preparados según el método del Ejem-
plo 9.

20 Después de una agitación durante 3 horas, se
precipitó una parte del producto en forma reticulada. Des-
pués de la eliminación del disolvente por destilación, se
obtienen 520 g de una masa vidriosamente sólida que es
tan solo parcialmente soluble.

25 17) 500 g de la resina epoxidica descripta en el

401383



Ejemplo 16, se disuelven en 300 g de metiletiletona y la solución se mezcla con una solución de 27,5 g de tri-n-butylato de aluminio en 30 g de n-butanol. Después de una agitación durante 2 horas, la resina epoxídica se presenta como gel insoluble.

5
18) 75,0 g del quelato de zinc a base de resina epoxídica, preparado según el Ejemplo 9, se disuelven en una mezcla de 12,0 g de metiletiletona, 6,3 g de éter monoetilico de etilenglicol y 31,3 g de tolueno y se mezcla la solución con 1 g de un aceite de silicona como agente de igualación.

10
La mezcla es aplicada con el triángulo de 100 μ a placas de vidrio y es esmaltada durante 20 minutos a 180°C. Se obtiene una película brillante muy dura de excelente elasticidad.

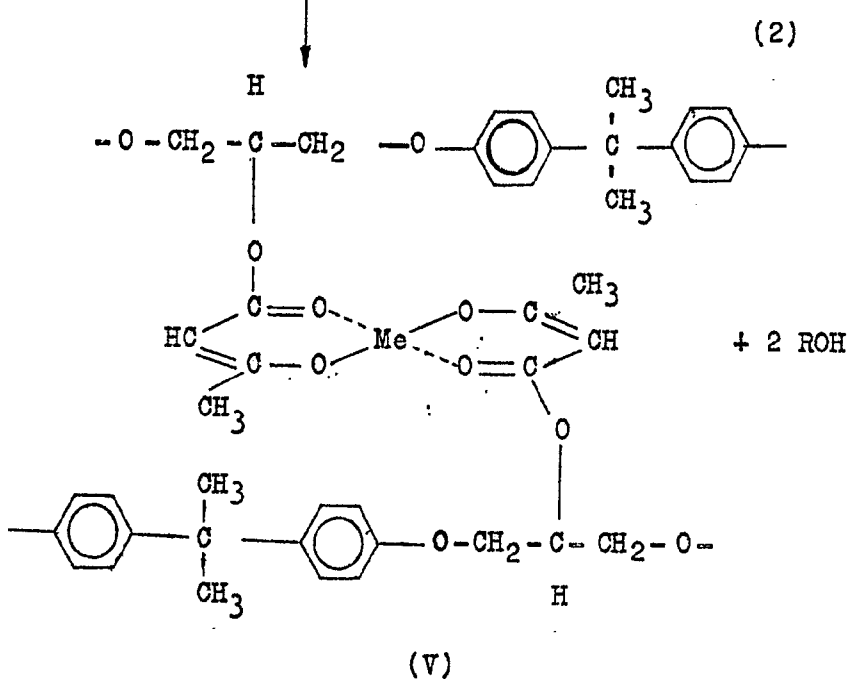
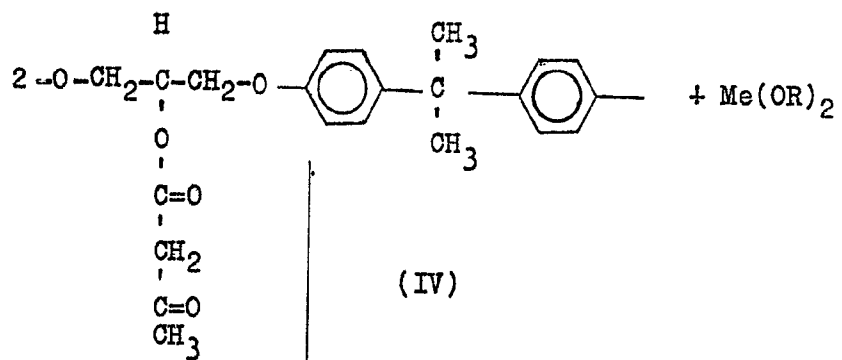
15
19) Una mezcla consistente en 50 g de una resina epoxídica sólida del índice de epóxido de 3,09 conteniendo grupos ésteres acetoacéticos y preparada por reacción de una resina epoxídica de 4,4'-difenilolpropano y epíclorohidrina con diceteno según el Ejemplo 1, en 4 g de resina de melamina-formaldehído y en 46 g de una mezcla de disolventes de 60 partes de éter monoetilico de etilenglicol, de 20 partes de 4-metil-4-hidroxipentanona-2 y de 20 partes de una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, P.e. 150 a 220°C, es aplicada a una base

401383

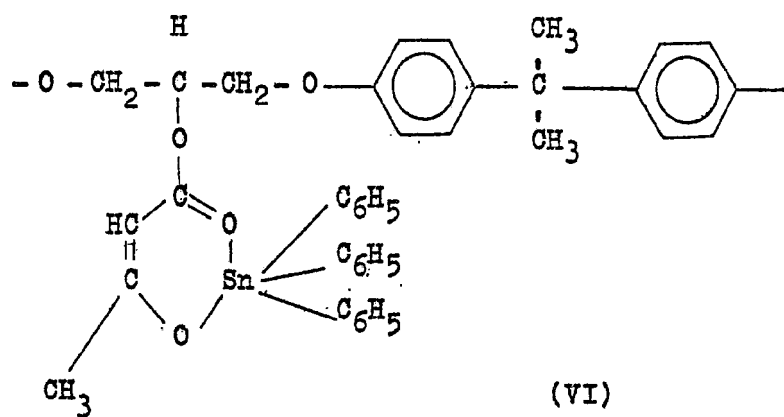
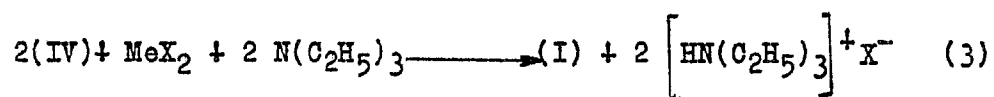
-5



de chapa de acero y es endurecida durante 10 minutos a 190°C en una estufa de esmaltado con aire circulante. Se obtiene un recubrimiento incoloro bien adherente y elástico.



401383



401383



Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 30 de Julio de 1971, bajo el Nº P21 38 116.8 y 24 de Diciembre de 1971, bajo el Nº P21 64 489.3, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

1.- Procedimiento para la producción de resinas sintéticas constituidas por resinas epoxídicas modificadas por grupos ésteres acetoacéticos, caracterizado porque los grupos OH libres de la resina epoxídica se hacen reaccionar por lo menos en parte, en presencia de un catalizador, con diceteno o formar grupos acetoacéticos.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador aplicado es una sal alcalina de ácido monocarboxílico, preferiblemente acetato de sodio.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación

7.7.72

- 33 -



401383



ción 1 ó 2, caracterizado porque las sustancias de partida son resinas epoxídicas parcialmente esterificadas.

4.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad de diceteno es a lo sumo equivalente a aquella de los grupos
5 hidroxilo libres.

5.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo a tal grado que los productos de reacción
10 contienen por lo menos 0,2 grupos ésteres acetoacéticos por 1000 unidades de peso molecular.

6.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en presencia de un disolvente inerte para el
15 diceteno.

7.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los productos de reacción se hacen reaccionar en presencia de un disolvente con un compuesto del grupo consistente en a) un alcoholato de por lo menos un metal formador de quelato, b) primeramente con una alcoholato alcalino y subsiguientemente con por lo menos una sal de por lo menos un metal formador de quelato y c) con por lo menos una sal de por lo menos un metal formador de quelato en presencia de por lo me-
25 nos una amina terciaria.

7.7.72

- 34 -



8.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el metal es un metal del grupo consistente en aluminio, titanio, mercurio, zinc, estaño y plomo.

5 9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque la amina terciaria aplicada en la reacción de la resina epoxídica conteniendo grupos ésteres acetoacéticos con la sal de un metal formador de quelato, está presente en una cantidad que
10 es por lo menos equimolecular a aquella del ácido formado en la formación de quelato, y la amina es preferiblemente trietilamina.

15 10.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque el compuesto metálico se hace reaccionar primeramente con un compuesto de β -dicarbonilo, después de lo cual el producto de reacción conteniendo metal se hace reaccionar con la resina epoxídica.

20 11.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con un compuesto de metal formador de quelato del tipo en que el metal está ligado a al menos un radical hidrocarburo, preferiblemente un radical arilo o alquilo.

25 12.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque la reacción con el

401383



compuesto a) hasta c), es llevada a cabo a temperaturas de 0º a 120ºC, preferiblemente de 10º a 60ºC.

5 13.- Procedimiento para la producción de resinas sintéticas constituidas por resinas epoxídicas modificadas por grupos esterres acetoacéticos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 Jul. 1972

P.A.

Ante mí de Elizaburu
por el susc.
[Handwritten signature]

7.7.72

BDG/.

[Handwritten mark]