



28 APR 1957

0220

CAS 3-7483/1+2

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES DIGLICIDILICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . . =

Int. Cl.<sup>2</sup> C07D//B29C

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que por adición de flexibilizadores (como polialquilenglicoles o ácidos dicarboxílicos de cadena larga) a las mezclas endurecibles de resina epoxídica puede aumentarse la flexibilidad de los cuerpos de moldeo hechos con ellas. De esta manera se obtienen cuerpos de moldeo que tienen en parte mayor capacidad de flexión. Estas materias de moldeo flexibles conocidas presentan sin embargo algunas desventajas graves: las materias de moldeo, que son todavía muy bien flexibles a la temperatura del ambiente, muestran con gran rapidez a temperaturas más bajas intensa fragilización. Por último, las materias de moldeo así fle-

5.

10.

- 2 402201



xibilizadas, cuando se las somete a esfuerzo prolongado mecánico o eléctrico, suelen manifestar ya a la temperatura del ambiente marcada fluencia en frío.

5. En "Rubber World" de Octubre de 1.968, página 51, se ha propuesto ya, por otra parte, aumentar, por adición de copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados con grupos carboxílicos, la flexibilidad de los cuerpos de moldeo preparables a partir de mezclas endurecibles de resina epoxídicas. Sin embargo, los cuerpos de moldeo
10. preparados con estas mezclas endurecibles no satisfacen en todos los aspectos los requisitos mecánicos que se les plantean, particularmente de flexibilidad a temperaturas bajas, o sea las inferiores al punto de congelación.

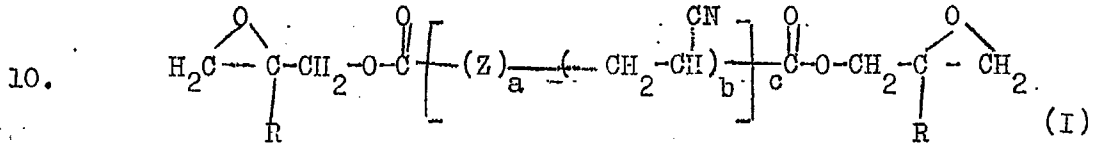
15. Se ha descubierto ahora que por glicidilación de copolímeros de butadieno-acrilonitrilo terminados con grupo carboxílicos se llega a nuevos ésteres diglicidílicos flexibles, los cuales, por endurecimiento con endurecedores usuales para las resinas epoxídicas (como anhídridos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, poliamidas o catalizadores del endurecimiento), pueden convertirse en cuerpos de
20. moldeo o revestimientos flexibles y resistentes al impacto que, sorprendentemente, carecen de las desventajas indicadas antes o las presentan en grado muy reducido. En particular, la flexibilidad de los cuerpos de moldeo preparados
25. a partir de los nuevos ésteres diglicidílicos es independiente de la temperatura en un intervalo relativamente amplio, por lo cual la flexibilidad de las nuevas materias de moldeo se conserva hasta  $-50^{\circ}\text{C}$ . Esto abre para el empleo de estos nuevos ésteres diglicidílicos flexibles perspec-



tivas completamente nuevas, particularmente en el sector de las resinas de colada, de impregnación y de laminación y de los aglomerantes, como los que se emplean para la preparación de capas intermedias elásticas de piezas de construcción que han de estar sometidas a fuertes cambios de

5.

temperaturas (por ejemplo, aisladores de suspensión).  
Objeto del invento que aquí se expone son pues nuevos ésteres diglicídicos de la fórmula

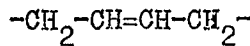


en la que

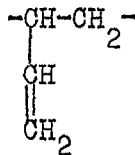
R significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo

Z significa un radical de la fórmula

15.



o de la fórmula



20.

a significa un número por valor de 1 a 10;

b significa un número por valor de 0 a 5; y

c significa un número por valor de 1 a 30.

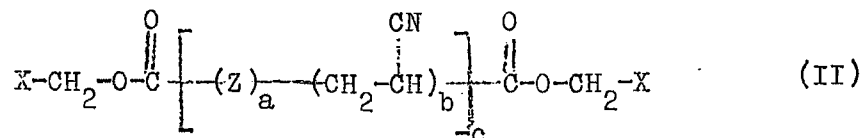
25.

De preferencia, en la fórmula anterior a significa un número por valor de 2 a 7, b significa un número por valor de 0 a 3 y c significa un número por valor de 5 a 15.

Los nuevos ésteres diglicídicos se preparan por métodos ya conocidos. De preferencia, se procede con-



virtiendo, en un compuesto de la fórmula



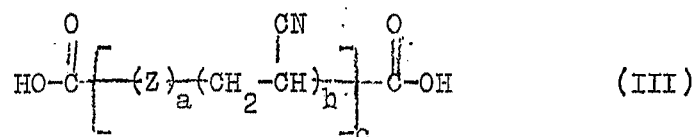
en la que

5. Z, a, b y c tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y los radicales X son radicales convertibles en radicales de 1,2-epoxietilo o 1-metil-1,2-epoxietilo,
10. estos radicales en radicales de epoxietilo o respectivamente 1-metil-1,2-epoxietilo.
15. Un radical X convertible en el radical 1,2-epoxietílico es principalmente un radical hidroxihalogenetílico que lleva grupos funcionales junto a diversos átomos de carbono; en especial, un radical 2-halogen-1-hidroxietílico o un radical 2-halogen-1-hidroxil-1-metil-etílico. Átomos de halógeno son aquí en particular los átomos de cloro o de bromo. La reacción se efectúa de la manera ordinaria, principalmente en presencia de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno, como álcalis fuertes (por ejemplo, hidróxido sódico anhidro o lejía acuosa de sosa cáustica).
20. Pero también pueden hallar empleo otros reactivos fuertemente alcalinos, como el hidróxido potásico, el hidróxido de bario, el hidróxido cálcico, el carbonato sódico o el carbonato potásico.
25. Otro radical X convertible en el radical 1,2-epoxietílico es, por ejemplo, el radical etenílico, el cual puede ser convertido en el radical 1,2-epoxietílico



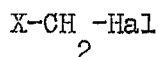
de manera conocida, principalmente por reacción con peróxido de hidrógeno o perácidos (por ejemplo, ácido peracético, ácido perbenzoico o ácido monoperftálico).

5. Las materias de partida de la fórmula (II) se obtienen de manera conocida. Así, por ejemplo, puede hacerse reaccionar un ácido dicarboxílico de la fórmula



en la que

10. Z, a, b y c tienen el mismo significado que antes, con un compuesto de la fórmula



en la que

15. Hal denota un átomo de halógeno y X tiene el mismo significado que antes.

- De preferencia se hace reaccionar el compuesto de la fórmula (III) con una epihalogenhidrina o beta-metil-epihalogenhidrina, principalmente epiclorohidrina o beta-metil-epiclorohidrina, en presencia de un catalizador, como, en particular, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria. En calidad de catalizadores para la adición de epiclorohidrina sirven sobre todo las aminas terciarias, como la trietilamina, la tri-n-propil-amina, la bencildimetilamina, la N,N'-dimetilnilina y la trietanolamina; las bases amónicas cuaternarias, como el hidróxido de benciltrimetilamonio; las sales amónicas cuaternarias, como el cloruro de tetrametilamonio,
- 20.
- 25.

402201

- 6 -



28 ABR. 1972

- el cloruro de tetraetilamonio, el cloruro de benciltrimetilamonio, el acetato de benciltrimetilamonio y el cloruro de metiltrietilamonio; las hidracinas con un átomo de nitrógeno terciario, como la 1,1-dimetilhidracina, que
5. también puede utilizarse en forma cuaternizada; los haluros de álcali, como el cloruro lítico, el cloruro potásico y el cloruro, el bromuro o el fluoruro sódicos; y además las resinas cambiadoras de iones con grupos amínicos terciarios, o cuaternarios, lo mismo que los cambiadores de iones con grupos de amida de ácido. También se puede actuar sin catalizador.
- 10.

- El invento se refiere asimismo a las modalidades de realización del procedimiento en las que se parte de un compuesto obtenible en cualquier fase como producto intermediario y se realizan los pasos que faltan o bien en las que se forma una materia de partida en las condiciones de la reacción y se prosigue, sin aislamiento, la elaboración.
- 15.

- Una modalidad preferida de realización del procedimiento consiste pues, por ejemplo, en hacer reaccionar una epihalogenhidrina o beta-metilepihalogenhidrina (de preferencia, epiclorohidrina o beta-metilepiclorohidrina), en presencia de un catalizador (como, preferentemente, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria), con un compuesto de la fórmula (III) y, en una segunda etapa, tratar con agentes disociadores de haluro de hidrógeno el producto provisto de grupos halogenhidrónicos que se ha originado. En estas reacciones se procede de la manera que se ha descrito antes,
- 20.
- 25.



- y como catalizadores para la adición de epiclorohidrina o beta-metilepiclorohidrina, o respectivamente para la deshidrohalogenación, pueden hallar empleo los compuestos que se han mencionado antes. Se obtienen aquí rendimientos particularmente buenos si se emplea un exceso de epiclorohidrina o de beta-metilepiclorohidrina. Durante la primera reacción, antes de añadir el álcali, se produce ya una epoxidación de la diclorohidrina o, respectivamente, de los grupos de éster dicloro-beta-metilhidrínico del ácido dicarboxílico. La epiclorohidrina o respectivamente la beta-metil-epiclorohidrina, que actúan de aceptores del cloruro de hidrógeno, se convierten entonces parcialmente en glicerinodichlorohidrina o respectivamente beta-metilglicerinodichlorohidrina.
- 5.
- 10.
15. La adición de la epihalogenhidrina o respectivamente beta-metilopihalogenhidrina al ácido dicarboxílico de la fórmula III puede efectuarse aquí por procedimientos conocidos, con disolventes o sin ellos, con exceso pequeño o grande de epiclorohidrina, a temperaturas hasta 140°C y con la acción catalítica de aminas terciarias, sales amónicas cuaternarias, haluros de alquilo y otros catalizadores de acción aniónica, en 30 a 360 minutos. La deshidrohalogenación consecutiva puede realizarse a temperatura de 40 a 70°C, con álcalis sólidos o líquidos y eventualmente con destilación azeotrópica del agua que se origina. La separación del haluro de álcali se realiza por métodos conocidos. Los derivados de éster diglicídico o respectivamente di-beta-metildiglicídico originados se aíslan por destilación del exceso de epihalogenhidrina o respectivamen-
- 20.
- 25.



te beta-metilepihalogenhidrina y eventualmente del disolvente. Se presentan por lo general en forma de líquidos viscosos, con rendimientos hasta el 100%.

5. Los ácidos dicarboxílicos de la fórmula III son compuestos conocidos y pueden prepararse con facilidad, por ejemplo mediante el procedimiento descrito en la patente británica nº 921.803 o la patente norteamericana nº 3.324.198, polimerizando o respectivamente copolimerizando la mezcla respectiva de monómeros en solución y en presencia de catalizadores de metal aloalino o de formadores radicálicos y tratando con  $\text{CO}_2$  el producto obtenido.
- 10.

15. Los ésteres diglicídicos de la fórmula (I) conformes a este invento reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos epoxídicos. En consecuencia, se los puede reticular o endurecer por adición de tales endurecedores, de manera análoga a la de otros compuestos epoxídicos polifuncionales. En calidad de endurecedores de esta índole entran en cuenta tanto compuestos básicos como ácidos.

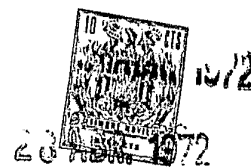
20. En calidad de endurecedores cabe mencionar, por ejemplo:

- aminas o amidas, como las aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo
25.           la monoetanolamina,  
              la etilendiamina,  
              la hexametildiamina,  
              la trimetilhexametildiamina,  
              la dietilentriamina,



- la trietilentetramina,
- la tetraetilenpentamina,
- la N,N-dimetilpropilendiamina-1,3,
- la N,N-dietilpropilendiamina-1,3,
- 5. el 2,2-bis-(4'-aminociclohexil)-propano,
- la 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexil-  
amina ("isoforondiamina");
- las bases Mannich, como
- el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;
- 10. - la m-fenilendiamina,
- la p-fenilendiamina,
- el bis-(4-aminofenil)-metano,
- la bis-(4-aminofenil)-sulfona y
- la m-xililendiamina;
- 15. - los aductos de acrilonitrilo o monoepóxidos  
(como óxido de etileno u óxido de propileno)  
a polialquilenpoliaminas (como la dietilentria-  
mina o la trietilentetramina);
- los aductos a base de poliaminas (como la dietilen-  
20. triamina o la trietilentetramina) en exceso y poli-  
epóxidos, como
- los éteres poliglicidílicos de diometano;
- las cetiminas, por ejemplo a base de acetona o  
metiletilcetona y bis-(p-aminofenilmetano);
- 25. - los aductos de monofenoles o polifenoles y polia-  
minas;
- las poliamidas, en particular las que proceden  
de poliaminas alifáticas (como la dietilentria-  
mina o la trietilentetramina) y ácidos grasos in-

- 10 - 402201



- saturados, dimerizados o trimetizados, como el ácido graso de aceite de linaza dimerizado ("VERSAMID");
- los polisulfuros polímeros ("THIOKOL");
  - la dicianidamida,
5. las resinas de anilina y formaldehído;
- los fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano o las resinas de fenol-formaldehído;
10. el trifluoruro de boro y sus complejos con compuestos orgánicos, como
- los complejos de  $\text{BF}_3$ -éter y
  - los complejos de  $\text{BF}_3$ -amina (por ejemplo, el complejo de  $\text{BF}_3$ -monoetilamina);
15. - el complejo de acetoacetanilida- $\text{BF}_2$ ;
- el ácido fosfórico;
  - el fosfito de trifenilo;
  - los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo
20. el anhídrido ftálico,
- el anhídrido delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,
  - el anhídrido hexahidroftálico,
  - el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
  - el anhídrido 3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,
25. el anhídrido metil-3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic),
- el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endo-



- metilen-delta<sup>4</sup>-tetrahydroftálico,  
el anhídrido succínico,  
el anhídrido adípico,  
el anhídrido trimetiladípico,  
5. el anhídrido acelaico,  
el anhídrido sebácico,  
el anhídrido maleico y  
el anhídrido dodecenil-succínico;  
- y en dianhídrido piromelítico o las mezclas de di-  
10. ohos anhídridos.

- En el endurecimiento pueden incluirse además ace-  
leradores del endurecimiento, sobre todo cuando se emplean  
poliamidas, diciandiamida, polisulfuros poliméricos o anhí-  
dridos policarboxílicos como endurecedores; aceleradores de  
15. esta índole son, por ejemplo, las aminas terciarias, sus  
sales o los compuestos amónicos cuaternarios, como el 2,4,  
6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, la bencildimetilamina,  
el 2-etil-4-metil-imidazol, la 4-amino-piridina y el feno-  
lato de triamilamonio o los alcoholatos de metal alcalino,  
20. como el hexantriolato sódico.

- La expresión "endurecimiento" significa, en la  
forma como aquí se usa, la conversión de los ésteres digli-  
cidílicos citados antes en productos reticulados, insolu-  
bles e infusibles, y ello normalmente con modelación simul-  
25. tánea en cuerpos de moldeo, como cuerpos de fundición,  
cuerpos de prensa o laminados, o en "estructuras planas",  
como estratificaciones, recubrimientos, películas de bar-  
niz o adherencias.

Si se quiere a los ésteres diglicidílicos confor-



mes a este invento pueden añadirse, para rebajar la viscosidad, diluentes activos, como, por ejemplo, óxido de estireno, éter butilglicidílico, éter iso-octilglicidílico, éter fenilglicidílico, éter cresilglicidílico, ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos, principalmente terciarios, sintéticos y muy ramificados (CARDURA E), o monoepóxidos cicloalifáticos, como el 3-vinil-2,4-dioxaspiro-(5,5)-9,10-epoxi-undecano.

10. Los ésteres diglicidílicos conformes a este invento sirven también para la flexibilización de otros compuestos dispoxiídicos o polioxiídicos endurecibles.

Como tales cabe citar, por ejemplo:

15. los éteres poliglicidílicos de alcoholes polivalentes, como
- 1,4-butandiol,
  - 1,3-di-(2'-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoina,
  - polipropilonglicoles o
  - 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano;
20. - los éteres poliglicidílicos de fenoles polivalentes, como
- 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano (= diometano),
  - 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dibromo-fenil)-propano,
  - bis-(4-hidroxifenil)-sulfona,
25. 1,1,2,2-tetrakis-(4-hidroxifenil)-etano o productos de condensación, preparados en medio ácido, de formaldehido con fenoles, como
- fenol-novolacas o
  - cresol-novolacas;

402201



- los éteres di- y poli-(beta-metilglicídicos) de los polialcoholes y polifenoles indicados antes;
  - los ésteros poliglicídicos de ácidos policarboxílicos, como por ejemplo
- 5.
- éster diglicídico de ácido ftálico, éster diglicídico de ácido tetrahydroftálico o éster diglicídico de ácido hexahydroftálico;
- 10.
- isocianurato de triglicídilo, N,N'-diglicídil-5,5-dimetilhidantoína, 1-glicídil-3-(2'-glicídiloxi-propil-5,5-dimetilhidantoína);
  - aminopoliepóxidos, como los que se obtienen por deshidrohalogenación de los productos de reacción a base de epihalogenhidrina y aminas primarias o secundarias, como anilina o 4,4'-diaminodifenilmetano;
- 15.
- 20.
- asimismo, compuestos alicíclicos provistos de varios grupos epoxídicos, como diepóxido de vinilciclohexeno, diepóxido de dicitlopentadieno, éter bis-(3,4-epoxitetrahydrodicitlopentadien-8-ílico) de etilenglicol,
- 25.
- adipato de bis-(3,4-epoxiciclohexilmetilo), carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexilmetil)-3,4-epoxiciclohexano, carboxilato de (3',4'-epoxi-6'-metilciclo-



hexilmetil)-3,4-epoxi-6-metilciclohexano,  
diepóxido de éter bis-(ciclopentílico) o  
3'-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxa-spiro-  
-(5,5)-9,10-epoxiundecano.

5. Objeto de este invento son también, por lo tanto, las mezclas endurecibles, aptas para la preparación de cuerpos moldeados (con inclusión de las estructuras planas), que contienen los ésteres diglicídlicos conformes a este invento, eventualmente junto con otros compuestos diepoxídicos o poliepoxídicos y asimismo con endurecedores para las resinas epoxídicas, como poliaminas o anhídridos policarboxílicos.

10. Los ésteres diglicídlicos de este invento, o respectivamente sus mezclas con otros compuestos poliepoxídicos y/o con endurecedores, pueden además tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de modificación usuales, como agentes extensores, agentes de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, plastificantes, reguladores de la fluencia, agentes tixotropantes, materias ignífugas, desmoldeadores o estabilizadores, en particular los que son eficaces contra los deterioros causados por la autoxidación o la ozonización.

15. En calidad de agentes extensores, agentes de refuerzo, agentes de relleno y pigmentos que pueden introducirse en las mezclas endurecibles de este invento, cabe mencionar, por ejemplo: el alquitrán de hulla, el bitumen, las fibras de vidrio, las fibras de boro, las fibras de carbono, la celulosa, el polvo de polietileno y el polvo de polipropileno; la mica, el amianto, el cuarzo en polvo,



5. el esquisto en polvo, el trióxido de aluminio, la creta en polvo, el yeso, el trióxido de antimonio, la bentona, el aerogel de ácido silícico ("AEROSIL"), el litopón, el esparto pesado, el dióxido de titanio, el hollín, el grafito, el óxido de hierro o el polvo metálico (como el polvo de aluminio o de hierro).

10. En calidad de disolventes orgánicos para la modificación de las mezclas endurecibles son aptos, por ejemplo, el tolueno; el xileno, el n-propanol, el acetato de butilo, la acetona, la metiltiloetona, el alcohol diacetónico y los éteres monometiléticos, monoetílico y monobutílico de etilenglicol.

15. Especialmente para el uso en el campo de los barnices, los nuevos diepóxidos pueden además esterificarse total o parcialmente, de manera conocida, con ácidos carboxílicos, como en particular ácidos grasos insaturados superiores. Asimismo es posible añadir a tales formulaciones de resina para barnices otras resinas sintéticas endurecibles; por ejemplo, fenoplastos o aminoplastos.

20. Las mezclas endurecibles pueden servir, con relleno o sin relleno, y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como resinas de laminación, pinturas, barnices, resinas para inmersión, resinas de impregnación, resinas de colada, masas para prensa, polvos de sinterización, 25. masas para extender y espatular, masas para el recubrimiento del suelo, masas de embutición y aislamiento para la electrotecnia y aglomerantes, lo mismo que para la preparación de productos de esta índole.

Las probetas endurecibles hechas de esta resina

402201

- 16 -



presentan, al par de buenas propiedades mecánicas, buena termoestabilidad y buenas propiedades eléctricas.

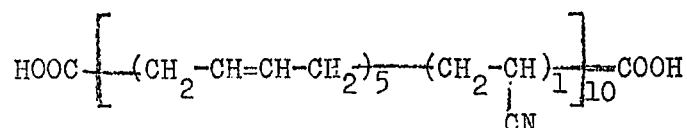
En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

5.

Ejemplo 1

Se agita a 90°C durante 40 minutos una mezcla de 1605 g (0,6 moles) de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado con grupos carboxílicos, de la fórmula

10.



(un producto obtenible en el comercio con la marca registrada "Hycar CTBN"), 4,155 g (44,92 moles) de epíclorohidrina y 4,98 g de cloruro de tetraetilamonio. Luego, por aplicación de vacío o una temperatura de baño de 120 a 125°C, se ajusta una destilación en circuito a 40 - 90 Torr, de tal modo que a 57 - 60°C se produzca destilación intensa.

15.

Agitando bien, se instilan a continuación, despacio y en el curso de 140 minutos, 120 g (1,5 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. Al mismo tiempo se separa constantemente de la preparación, por la destilación azeotrópica en circuito, el agua que se halla en la mezcla reaccional y se la desecha. Después de la instalación se sigue destilando por 20 minutos todavía a 60°C y con agitación intensa, para completar la reacción. Se diluye seguidamente con 500 cc de epíclorohidrina y se filtra por un filtro de succión sobre un lecho de kieselgur (marca registrada "Hyflo"). Se separa así la mayor parte

20.

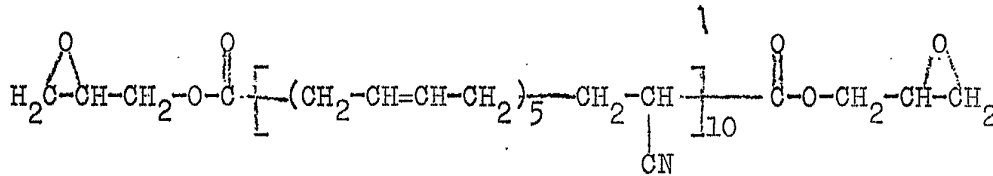
25.



del cloruro sódico originado en la reacción.

Se lava la fase orgánica con 200 cc de agua, se la separa y se la concentra en el evaporador giratorio a 60°C de temperatura del baño y con vacío de chorro de agua. Para eliminar la porción volátil, se agregan 150 cc de agua y se destila, y a continuación se repite este procedimiento con 150 cc de tolueno. Se concentra luego hasta sequedad y a continuación se seca a 60°C y 0,2 Torr, hasta la constancia del peso. Se obtienen 1,421 g (85% de la teoría) de una resina de color pardo claro, débilmente turbia. Presenta un contenido de epóxido de 0,56 equivalentes epoxídicos por kg (78% de la teoría). El contenido total de cloro es de 0,5%.

El nuevo éster diglicidílico corresponde por término medio a la estructura siguiente:

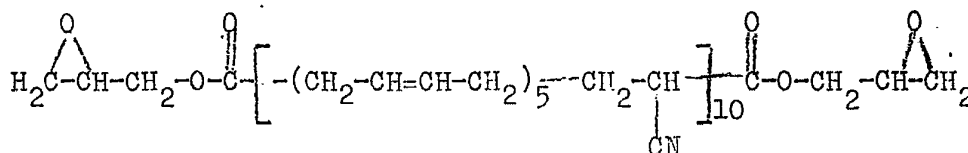


Ejemplo 2

Se repite el ensayo del Ejemplo 1; pero en lugar de 4,98 g de cloruro de tetraetilamonio se emplean 10 g de solución acuosa de cloruro de tetraetilamonio al 50%. La deshidrohalogenación se efectúa en 120 minutos a 55°C. En vez de filtrar, la mayor parte del cloruro sódico se extrae aquí por centrifugación. Seguidamente se lava la solución de epiclorohidrina con 700 cc de alcohol al 50% que contienen 0,5% en peso de dehidrofosfato sódico. Se separa y se prosigue la elaboración de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

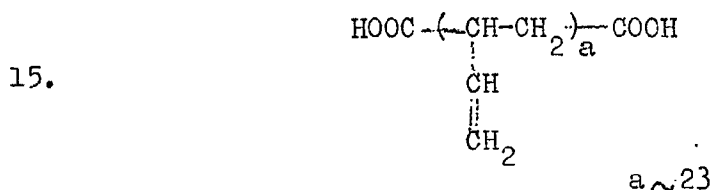


Se obtienen 1488 g (89,3% de la teoría) de un éster diglicídico límpido, de color pardo claro y con 0,63 equivalentes epoxídicos por kg (=87,8% de la teoría). El contenido total de cloro es de 0,6%. El nuevo éster diglicídico corresponde por término medio a la estructura siguiente:



Ejemplo 3

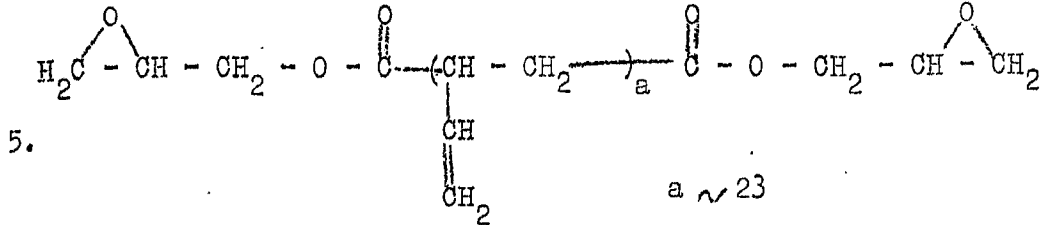
Se agita a 90°C durante 45 minutos, con 8,63 g de una solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio, una solución de 583 g (lo que corresponde a 0,431 moles) de un polímero de butadieno con terminación de grupos carboxílicos, de la fórmula



(un producto obtenible en el comercio con la marca registrada "Hystil C 1000") en 3100 g de epoclorohidrina (35,4 moles). Luego se deshidrohalogena con 82,9 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% (1,035 moles), de la manera que se ha descrito con más detalle en el Ejemplo 1. La elaboración final y el aislamiento del producto se efectúan igualmente como en el Ejemplo 1. Se obtiene, con rendimiento de 95,4%, una resina clara y viscosa (601 g), que presenta 1,09 equivalentes de epóxido por kg (79,7% de la teoría).



El contenido total de cloro es de 0,61%. La nueva resina está constituida fundamentalmente por:



EJEMPLOS DE EMPLEO

Ejemplo I

- Se mezclan a 120°C 100 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 1 con 15 partes de anhídrido trimetiladípico y 3 partes de un acelerador del endurecimiento constituido por una solución de alcoholato sódico obtenida disolviendo a temperatura elevada 0,82 partes del sodio metálico en 100 partes de 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano. Se cuele la mezcla en moldes de aluminio caldeados previamente a 120°C y se endurece a 120°C durante 12 horas. Los cuerpos de moldeo flexibles que se obtienen presentan las propiedades mecánicas y eléctricas siguientes:
10. Resistencia a la tracción según VSM 77,101 = 0,08 - 0,12 kp/mm<sup>2</sup>
- Alargamiento en la rotura según VSM 77,101 = 120 - 150 %
- Absorción de agua después de 4 días a 25°C,
15. varilla de ensayo de 60 x 40 x 4 mm = 0,35 - 0,45 %
- Punto de conversión a vidrio, averiguado por la prueba de oscilación en torsión
25. según DIN 53,445 = - 48°C
- Factor de pérdida dieléctrica
- tg δ (50 Hz) a 25°C = 3,5 %

402201

- 20 -



Ejemplo II

5. A 120°C, se mezclan 100 partes de la resina epoxídica preparada según el ejemplo 1 con 15 partes de anhídrido trimetiladípico, 3 partes de un acelerador del endurecimiento, constituido por una solución de alcoholato sódico obtenida disolviendo a temperatura elevada 0,82 partes de sodio metálico en 100 partes de 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano, y 1 parte de un estabilizador eficaz contra la autooxidación y la ozonización, puesto en el comercio por CIBA-GEIGY AG con la marca registrada "Inganox". Se cuele la mezcla en moldes de aluminio calentados previamente a 120°C y se la endurece a esta temperatura durante 12 horas. Se someten las probetas a un endurecimiento térmico a 80°C durante 140 días, tomando como índice de calificación la dureza Shore A. Los resultados de las mediciones están expuestos en la tabla que sigue. Como indica la serie de mediciones, aún después de 140 días no se presenta ningún agrietamiento ni fragilización del material al aire a 80°C, lo cual se demuestra por la falta de ascensión de la dureza Shore A.
- 10.
- 15.
- 20.

TABLA 1

Dureza Shore A de las probetas después de almacenamiento a 80°C durante varios días

25.

Tiempo (días)	Dureza Shore A
-	39
5	38
15	37

7-201  
28 APR 1961

TABLA 1 (Continuación)

Tiempo (días)	Dureza Shore A
30	35
60	40
90	35
140	35

5.

Ejemplo III

Se mezclan a 120°C 100 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 3 con 20 partes de anhídrido trimetiladípico y 1 parte del acelerador del endurecimiento bencildimetilamina. Se cuela en moldes de aluminio caldeados previamente a 120°C y se endurece a esta temperatura durante 12 horas. Los cuerpos de moldeo flexibles que se originan tienen las propiedades mecánicas siguientes:

15.

Resistencia a la tracción según VSM 77.101 = 0,05-0,1 kp/mm<sup>2</sup>

Alargamiento en la rotura según VSM 77.101 = 40 - 60 %

Absorción de agua al cabo de 1 hora a 100°C

varilla de ensayo de 60 x 40 x 4 mm = 0,2 - 0,3 %

20.

Punto de transición a vidrio, averiguado

por la prueba de oscilación en torsión

según DIN 53.445 = -5°C

Ejemplo IV

25.

Se mezclan a 120°C 100 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 1 con 8,4 partes de anhídrido hexahidroftálico y 3 partes del acelerador del en-



durecimiento empleado en el Ejemplo 1. Se cuele en moldes de aluminio caldeados previamente a 120°C y se endurece a esta temperatura durante 12 horas.

5. Los cuerpos de moldeo flexibles que se obtienen presentan las propiedades mecánicas siguientes:
- Resistencia a la tracción según VSM 77.101 : 0,07-1,0 kg/mm<sup>2</sup>
- Alargamiento en la rotura según VSM 77.101 : 100 - 150 %
- Punto de transición a vidrio, averiguado por la prueba de la oscilación en torsión según DIN 53.445 : - 52°C

#### Ejemplo V

15. A 120°C, se mezclan 100 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo I con 8 partes (1 mol por equivalente de epóxido) de anhídrido tetrahidrofáltico y 3 partes del acelerador del endurecimiento empleado en el Ejemplo I. Se cuele la mezcla en moldes de aluminio caldeados previamente a 120°C y se endurece a esta temperatura durante 12 horas. Los cuerpos de moldeo obtenidos, flexibles, presentan las propiedades mecánicas siguientes:
20. Resistencia a la tracción según VSM 77.101 : 0,05-0,07 kg/mm<sup>2</sup>
- Alargamiento en la rotura según VSM 77.101 : 120 - 170 %
- Absorción de agua en 4 días a 25°C, con varilla de ensayo de 60 x 40 x 4 mm : 0,8 - 1,0 %

#### Ejemplo VI

25. Se mezclan a 120°C 100 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 1 con 20 partes (2,5 moles por equivalente de epóxido) de anhídrido tetrahidrofáltico y 3 partes del acelerador del endurecimiento empleado en el Ejemplo I. Se cuele la mezcla en moldes de aluminio caldeados previamente a 120°C y se endurece durante 12 horas



20 402201

a esta temperatura.

Los cuerpos de moldeo flexibles que se obtienen presentan las propiedades mecánicas siguientes:

Resistencia a la tracción según VSM 77.101 : 0,02 kp/mm<sup>2</sup>

5. Alargamiento en la rotura según VSM 77.101 : 200 - 300 %

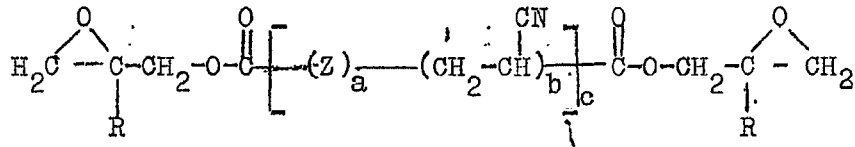
Absorción de agua al cabo de 4 días a 25°C

con varilla de ensayo de 60 x 40 x 4 mm : 0,7 - 0,9 :

REIVINDICACIONES

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. 6294/71, del 29 de Abril de 1.971 y 12394/71 del 24 de Agosto de 1.971.

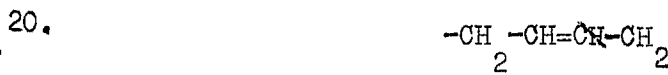
15. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres diglicidílicos de la fórmula .



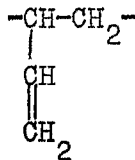
en la que

R significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo

Z significa un radical de la fórmula



o de la fórmula



25. a significa un número por valor de 1 a 10, y preferentemente de 2 a 7;

ME

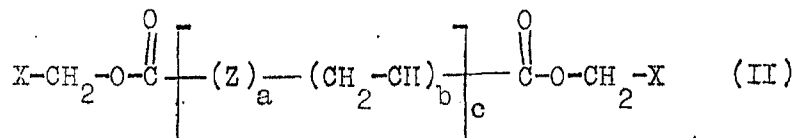
402201

b significa un número por valor de 0 a 5, y preferentemente de 0 a 3; y



c significa un número por valor de 1 a 30, y preferentemente de 5 a 15,

5. caracterizado por convertirse, en un compuesto de la fórmula



en la que

10. Z, a, b y c tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y los radicales

X son radicales convertibles en radicales de

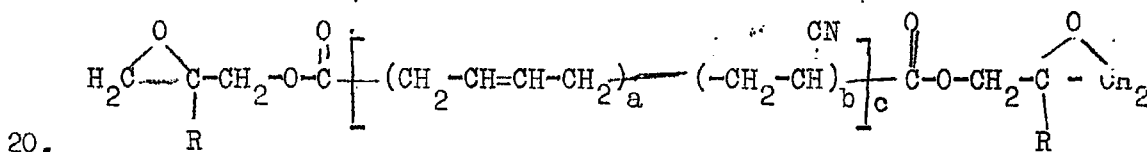
1,2-epoxietilo o 1-metil-1,2-epoxietilo,

estos radicales en radicales de epoxietilo o respectivamente 1-metil-1,2-epoxietilo.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

para la preparación de nuevos ésteres diglicidílicos de la fórmula



en la que

R significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo

a significa un número por valor de 1 a 10, y preferentemente de 2 a 7;

25.

b significa un número por valor de 0 a 5, y preferentemente de 0 a 3; y

c significa un número por valor de 1 a 30, y preferentemente de 5 a 15,

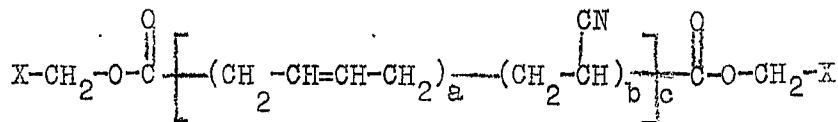
mE

402201

28A



caracterizado por convertirse, en un compuesto de la fórmula



5. en la que
- a, b y c tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y los radicales X son radicales convertibles en radicales de 1,2-epoxietilo o 1-metil-1,2-epoxietilo,
10. estos radicales en radicales de epoxietilo o respectivamente de 1-metil-1,2-epoxietilo.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por partirse de compuestos en los que X denota un radical de hidroxihalogenetilo que lleva los grupos funcionales en átomos distintos de carbono.
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por partirse de compuestos en los que X denota un radical de 2-halogen-1-hidroxietilo.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por partirse de compuestos en los que X denota un radical de 2-halogen-1-hidroxi-1-metiletilo.
20. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por hacerse reaccionar con agentes desdobladores de haluro de hidrógeno.
25. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en calidad de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno, álcalis fuertes.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por partirse de compuestos en los que X

mc

402201

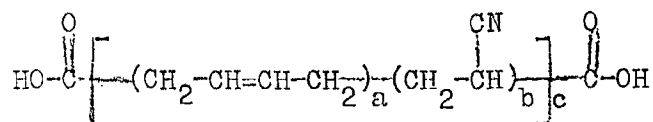


denota el radical etenílico.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 8, caracterizado por efectuarse con perácido o con peróxido de hidrógeno la conversión de X en radicales de epoxietilo.

5. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por partirse de un compuesto obtenible como producto intermedio en una fase cualquiera y efectuarse los pasos que faltan, o bien por formarse una materia de partida en las condiciones de la reacción y someterla sin aislamiento a la elaboración ulterior.

10. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por hacerse reaccionar una epihalogenhidrina (de preferencia, epiclorhidrina), en presencia de un catalizador (como, de preferencia, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria), con un ácido dicarboxílico de la fórmula



donde

20. a, b y c tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

o sus sales disódicas y, en una segunda fase, tratarse con agentes desdobladores de haluro de hidrógeno el producto provisto de grupos halogenhidrónicos que se ha originado.

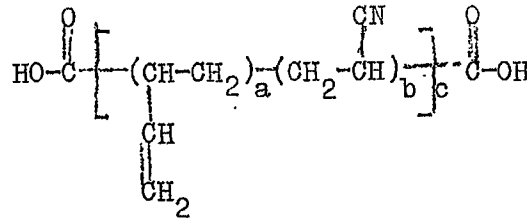
25. 12. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por hacerse reaccionar una epihalogenhidrina (de preferencia, epiclorhidrina), en presencia de un catalizador (como, de preferencia, una amina terciaria,

m/c

2201



una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria) con un ácido dicarboxílico de la fórmula



5.

donde

a, b y c tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

o sus sales disódicas y, en una segunda fase, tratarse con agentes desdobladores de haluro de hidrógeno el producto provisto de grupos halogenhidrónicos que se ha originado.

10.

13. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por emplearse una beta-metilepihalogenhidrina (de preferencia, beta-metilepiclorhidrina).

15.

14. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteros diglicídicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de Abril de 1.971

p.a.

JAMÉ ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

ME