



405957

F. O. 24-4-75

Int. Cl.:	C07D
-----------	------

~~NUMERO 405.957~~

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: THE DOW CHEMICAL COMPANY

Domicilio: 929 East Main Street, MIDLAND, Michigan, USA.

Enunciado: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN TRIGLI  
CIDIL-ETER DE TRIHIDROXI-TRIFENILALCANO MODI  
FICADO CON OXAZOLIDINONA.

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense  
nº 173.258 del 19 de agosto de 1.971.

-----

l.a.

405957



1                   Esta invención se refiere a nuevos triglicidil-  
éteres de trihidroxitriifenilmetano modificados con un -  
resto de oxazolidinona y derivados de los mismos y a com-  
posiciones termofijables y curadas de los mismos.

5                   Las composiciones preparadas a partir de resinas  
epoxi que son sólidas a temperatura ambiente, tales como  
las de la presente descripción, son particularmente de-  
seables para su utilización en aplicaciones tales como -  
resinas de moldeo, en particular, para la encapsulación  
10 de componentes eléctricos; para laminados; adhesivos; -  
polvo de revestimiento y similares.

                  Se ha encontrado ahora que los triglicidil-éteres  
de trihidroxitriifenilmetano modificados con un resto de -  
oxazolidinona y los derivados de los mismos, cuando se cu-  
15 ran hasta darles condiciones de termoestabilidad, muestran  
excelentes propiedades físicas, tales como resistencia a -  
la tracción, adhesión a los metales, retención de la resis-  
tencia y la adhesión a temperaturas elevadas y particular-  
mente, altos valores de distorsión por el calor.

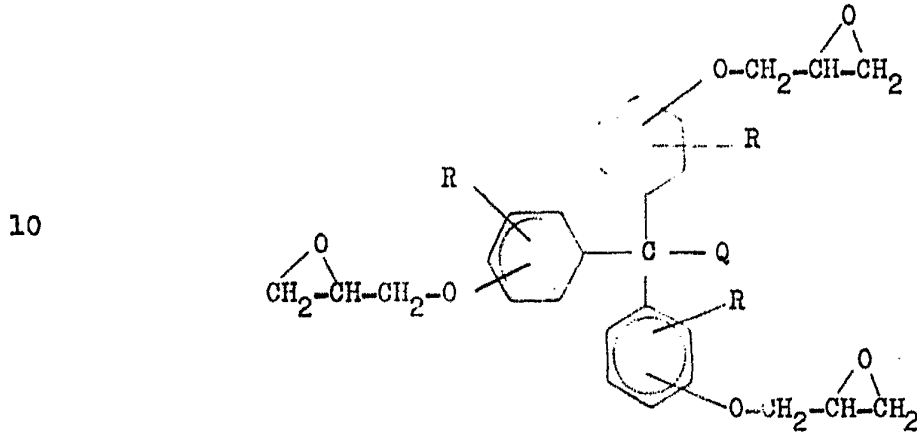
20                   Estas propiedades físicas hacen que los triglicidil-  
éteres de trihidroxitriifenilmetano modificados con un res-  
to de oxazolidinona de la presente invención, sean parti-  
cularmente adecuados para aplicaciones tales como composi-  
ciones de moldeo, adhesivos, resinas para encapsulación y  
25 laminado y similares, cuando los productos finales han de  
emplearse en condiciones ambientales de temperatura eleva-  
da. Se encuentra utilidad en este sentido en campos tales  
como por ejemplo, la encapsulación de componentes eléctri-  
cos para aplicaciones aeroespaciales, laminados para pa-  
30 neles de circuitos electrónicos impresos que operan a ele-



405957

1 vada temperatura, y similares.

Los triglicidil éteres de trihidroxitriifenilmetano  
y derivados de los mismos que son modificados para produ-  
cir las nuevas composiciones de la presente invención, pue-  
den representarse por la fórmula general siguiente:



15 en la que Q es hidrógeno o un grupo alquilo inferior de 1 a aproximadamente 2 átomos de carbono; R es hidrógeno o un grupo alcoxi inferior de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

Los triglicidil-éteres de tri(hidroxifenil)metano  
y derivados de los mismos, pueden prepararse haciendo reac-  
cionar tri(hidroxifenil)metanos con por lo menos 5 moles -  
por equivalente de hidroxilo de una epihalohidrina, a 60-  
150°C., en presencia de un catalizador de condensación tal  
como cloruro de benciltrimetilamonio, seguido de reacción  
con por lo menos un equivalente de NaOH por equivalente de  
25 hidroxilo, a temperatura de 35-70°C.

El triglicidil-éter de trihidroxitriifenilmetano mo-  
dificado con un resto de oxazolidinona puede prepararse por  
cualquiera de los varios métodos descritos en la literatura.

Un método de preparación de los nuevos triglicidil-  
éteres de trihidroxitriifenilmetano modificados con un resto

30



405957

1 de oxazolidinona y derivados de los mismos de la presente  
invención, es hacer reaccionar el triglicidil-éter de tri-  
hidroxitriifenilmetano o un derivado del mismo, con un po-  
liisocianato o poliisotiocianato orgánico, en presencia de  
5 un catalizador, estando la relación de grupos NCO ó NCS a  
grupos epoxi dentro del intervalo de aproximadamente 0'1:1  
hasta alrededor de 0'5:1 y preferiblemente desde aproxima-  
damente 0'12:1 hasta alrededor de 0'30:1. Cuando la rela-  
ción de NCO o NCS a epoxi excede de aproximadamente 0'5:1,  
10 el producto tiene tendencia a gelificar.

Entre los catalizadores adecuados para esta reac-  
ción se incluyen trialquilaminas, haluros de metales al-  
calinos y compuestos de amonio cuaternario y fosfonio cua-  
ternario. Adicionalmente pueden emplearse, para facilitar  
15 la reacción, cocatalizadores tales como alcoholes monohí-  
dricos primarios o secundarios de 1 a alrededor de 6 áto-  
mos de carbono.

Otro método más, frecuentemente preferido, para -  
la preparación de los triglicidil-éteres de trihidroxitri-  
20 fenilmetano modificados con un resto de oxazolidinona o -  
derivados de los mismos, es preparar un carbamato por reac-  
ción de un diisocianato orgánico con un alcohol monohídri-  
co y reacción subsiguiente del derivado de carbamato resul-  
tante con el triglicidil - éter de trihidroxitriifenilmetano  
25 o derivado del mismo, en presencia de la trialquilamina, -  
haluro de metal alcalino, compuesto de amonio cuaternario,  
o compuesto de fosfonio, como catalizador. La preparación  
del carbamato puede tener lugar en presencia del triglici-  
dil-éter de trihidroxitriifenilmetano o del derivado del -  
30 mismo, el cual sirve como medio de reacción para este pro-



405957

1 ceso. Si se emplea esta técnica, la adición del cataliza-  
dor al medio de reacción, después de la formación del car-  
bamato, dará lugar a la reacción entre el carbamato y el -  
triglicidil-éter, para producir la resina modificada con -  
5 un resto de oxazolidinona de la presente invención.

Este método preferido está descrito más detallada-  
mente en mi Solicitud de Patente en Canadá, No. 115590, pre-  
sentada el 14 de Junio de 1971.

10 Entre los poliisocianatos y poli-isotiocianatos or-  
gánicos adecuados para ser utilizados aquí, se incluyen -  
diisocianatos y diisotiocianatos, tales como por ejemplo,  
tolueno - 2,4 - diisocianato, 1,5-naftalendiisocianato; cu-  
meno-2,4-diisocianato; 4-metoxi-1,3-fenilendiisocianato; 4-  
cloro-1,3-fenilendiisocianato; 4-bromo-1,3-fenilendiisocia-  
15 nato; 4-etoxi-1,3-fenilendiisocianato; 2,4'-diisocianatodi-  
fenileter; 5,6-dimetil-1,3-fenilendiisocianato; 2,4'-dimetil  
-1,3-fenilendiisocianato; 4,4'-diisocianatodifenil-eter; -  
bencidinadiisocianato; 4,6-dimetil-1,3-fenilendiisocianato;  
9,10-antracenodiisocianato; 4,4'-diisocianatodibencilo; 3,3'  
20 -dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano; 2,6'-dimetil-4,4'-  
diisocianatodifenido; 2,4-diisocianatoestilbeno; 3,3'-dime-  
til-4,4'-diisocianatodifenilo; 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocia-  
natodifenilo; 1,4-antracenodiisocianato; 2,5-fluorenodiiso-  
cianato; 1,8-naftalendiisocianato; y 2,6-diisocianatobenzo-  
25 furano.

Otros isocianatos adecuados incluyen los diisocia-  
natos descritos en la Patente Canadiense No. 700026 y en la  
Patente Estadounidense No. 2683730; los fenilindanodiisocia-  
natos que se describen en la Patente Estadounidense No. -  
30 2855385, los diisocianatos orgánicos descritos en la Patente

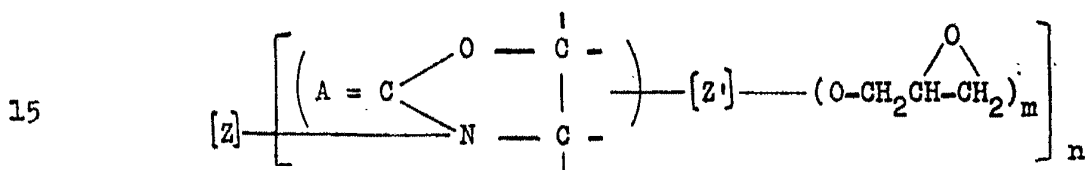


1 Estadounidense No. 2292443.

Se incluyen también como útiles para la prepara-  
ción de las oxazolidinonas de la presente invención, los  
isotiocianatos que son análogos azufrados de los isocia-  
5 natos que se han mencionado arriba.

Pueden también utilizarse en la presente inven-  
ción los isocianatos poliméricos tales como por ejemplo  
los polimetilénpolifenilisocianatos.

Los nuevos glicidil-éteres de trihidroxitrifeníl-  
metano modificados con un resto de oxazolidinona de la -  
10 presente invención y derivados de los mismos, pueden re-  
presentarse por la fórmula general



en la que Z es el resto de un poliisocianato orgánico o  
un poliisotiocianato orgánico, Z' es el resto del trigli-  
cídil-eter de trihidroxitrifenílmetano o derivado del mis-  
20 mo, A es oxígeno o azufre y m tiene un valor medio de al-  
rededor de 2, n tiene un valor medio desde alrededor de 2  
hasta alrededor de 4 y en la que las valencias no satura-  
das en el anillo de oxazolidinona corresponden a enlaces  
25 con hidrógeno.

Dado que la relación de grupos NCO o NCS a grupos  
glicidil-éter empleada en la reacción de preparación de -  
las nuevas resinas modificadas con un resto de oxazolidi-  
nona de la presente invención es del orden de 0'5 o infe-  
30 rior y los grupos glicidil-eter reaccionan de forma indis

405957



1           criminada, es posible que algunas moléculas de la resina -  
de triglicidil-eter de trihidroxitriifenilmetano o del deri  
vado de la misma empleado, escapen a la reacción con un -  
grupo isocianato o isotiocianato. En consecuencia, la com-  
5           posición resultante puede contener pequeñas cantidades de  
triglicidil-eter de trihidroxitriifenilmetano inalterado o  
su derivado correspondiente.

En la formulación de composiciones adhesivas y de  
moldeo, a partir de resinas epoxi en general y también a  
10           partir del triglicidil-eter de trihidroxitriifenilmetano -  
modificado con un resto de oxazolidinona de la presente -  
invención o un derivado del mismo, los ingredientes acti-  
vos son el poliglicidil-eter y los agentes de curado co-  
rrespondientes. En algunos casos, es deseable añadir -  
15           otras resinas epoxi a la formulación adhesiva o de moldeo,  
para producir cambios en ciertas propiedades, tales como  
viscosidad, velocidad de reacción, humectabilidad de las  
superficies que van a unirse y similares. Cuando se utili-  
zan tales mezclas en conexión con la presente invención,  
20           los ingredientes activos vienen a ser una mezcla de la re-  
sina epoxi oxazolidinona-modificada, la resina epoxi aña-  
dida y el agente de curado epoxi. Junto a estos ingredien-  
tes activos que se acaban de mencionar, las composiciones  
adhesivas contienen usualmente uno o más aditivos, tales  
25           como rellenos, acelerantes, agentes tixotrópicos y simila-  
res. Las composiciones para moldeo contienen también por -  
lo general un agente para la extracción del molde.

Entre los agentes de curado adecuados para las re-  
sinas de la presente invención, se incluyen diciandiamida,  
30           melamina, guanidinas , tales como acetilguanidina, metilen

405957



1 dianilina, m-fenilendiamina, complejo de  $F_3B$  con monoetil-  
amina, anhídridos, tales como anhídrido tetrahidroftálico,  
dianhídridos tales como dianhídrido benzofenonatetracarbo-  
xílico y similares.

5 En la preparación de composiciones para adhesivos  
y moldeo a partir de resinas epoxi, es frecuentemente desea-  
ble incorporar a las mismas ciertos rellenos inertes. En-  
tre los rellenos adecuados para ser empleados en las com-  
posiciones de la presente invención se incluyen, por ejem-  
10 plo, polvo de aluminio, polvo de otros metales, arcillas,  
carbonatos inorgánicos, negro de carbón, fluorosilicatos  
y similares.

En la formulación de composiciones adhesivas y de  
moldeo a partir de resinas epoxi, es frecuentemente desea-  
15 ble añadir compuestos a la formulación, capaces de reducir  
el tiempo de curado de la resina. Entre los acelerantes -  
adecuados para ser empleados en las composiciones de la -  
presente invención, se incluyen, por ejemplo, aminas ter-  
ciarias, tales como bencildimetilamina, dihidroxidifeno-  
20 les, guanidinas sustituidas, complejo de  $F_3B$  con monoetil-  
amina y similares.

En algunos casos, es deseable utilizar agentes ti-  
xotrópicos en las composiciones adhesivas y de moldeo. En-  
tre los agentes tixotrópicos adecuados para ser utilizados  
25 en las composiciones de la presente invención, se incluyen,  
por ejemplo, aerogeles de sílice, arcillas tratadas, pro-  
ductos minerales fibrosos, tales como asbesto o silicatos  
microcristalinos y similares.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente inven-  
30 ción.



405957

EJEMPLO 1

1

5

10

15

20

25

30

Se colocaron 200 gramos (1'270 epoxi equivalentes) del triglicidil-eter de 4,4',4"-trihidroxitriifenilmetano - en una vasija de reacción provista de agitador, termómetro y sistemas para aplicar vacío y purgar con nitrógeno gas. Después de desgasificar la resina bajo vacío a 115°C, se liberó el vacío mediante nitrógeno. Después de enfriar la resina a 60°C, se añadieron 6'8 gramos de metanol, seguido de 15'68 gramos (0'180 equivalentes de NCO) de toluenodii-socianato (mezcla 80/20 en peso de los isómeros 2,4- y - 2,6-). Se elevó la temperatura a 85°C, y después de 1-½ ho-ras, el toluenodiiisocianato había reaccionado con el meta-nol para formar el correspondiente carbamato, lo cual se - puso de manifiesto por la desaparición de los grupos iso-cianato por análisis en el infrarrojo. Se elevó la tempera-tura a 145°C y se añadieron 100 mg. (500 ppm) de bromuro - de tetrabutilfosfonio. La temperatura se mantuvo en 155°C durante 3 horas. Seguidamente se elevó la temperatura a - 185°C durante 1 hora. El producto resultante dió un conte-nido epóxido del 20'3% y un punto de reblandecimiento se-gún Durrant de 70°C. El análisis en el infrarrojo indicó - la presencia de los grupos oxazolidinona deseados.

Se prepararon probetas para ensayo de tracción con este producto, añadiendo la cantidad estequiométrica de un endurecedor, 4,4'-metilenbis(2-cloroanilina), a la resina fundida a 140°C, vertiendo entonces la mezcla en una cavi-dad de 0'32 x 10'16 x 15'24 cm. y curando durante 4 horas a 180°C, seguido de 16 horas a 150°C. Se obtuvo un valor de resistencia a la tracción de 421'9 Kg/cm<sup>2</sup> con una elongación del 3%. La resina inmodificada, es decir el triglicidil-eter

405957



1 de 4,4'-trihidroxitriphenilmetano sin los grupos oxazolidino-  
na, curada con el mismo endurecedor y de la misma manera, -  
dió una resistencia media a la tracción de 211 Kp/cm<sup>2</sup> y una  
5 elongación final del 1%. Consecuentemente, parte de la fra-  
gilidad asociada a las resinas epoxi con alta densidad de en-  
laces cruzados, ha sido eliminada por la modificación con -  
restos oxazolidinona.

Se formuló entonces una composición para moldeo,  
de acuerdo con la siguiente receta:

- 10 60 gramos del producto preparado anteriormente  
14'05 gramos de metilendianilina  
48'0 gramos de arcilla de relleno  
2'4 gramos de estearato de cinc  
1'2 gramos de resorcinol

15 La temperatura de distorsión por calor de las pro-  
betas de la anterior formulación, curadas a 149°C durante  
4 minutos, fué de 199°C y cuando se curaron adicionalmente  
a 200°C durante 16 horas, la temperatura de distorsión por  
calor obtenida fué de 225°C. La anterior formulación tiene  
20 un índice de flujo espiral >266'7 cm. cuando se ensaya a  
149°C y 17'58 Kg/cm<sup>2</sup> durante 3 minutos, empleando el proce-  
dimiento descrito en las páginas 104-108 de "Modern Plas-  
tics", Febrero, 1968.

El producto preparado anteriormente se evaluó como  
25 adhesivo a alta temperatura, preparando la siguiente formu-  
lación

A:

- Resina epoxi oxazolidinona-modificada 10 gramos  
Melamina 0'2 gramos  
30 Diciandiamida 0'8 gramos

405957



- 1 Polvo de Aluminio, - 150 mallas 8'0 gramos
- Aerogel de sílice 0'25 gramos

Se preparó la correspondiente formulación B utilizando el triglicidil-eter de 4,4'-trihidroxitriphenilmetano inmodificado. En este caso, se usaron 1'0 gramos de di-

5 ciandiamida para dotar del máximo contenido epóxido a la resina inmodificada.

Se prepararon muestras para determinación de solapamiento frente a cizalladura de acuerdo con el ensayo -

10 ASTM D-1002. Las muestras se curaron durante 45 minutos - a 182°C. Seguidamente se probaron a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. Cada muestra se mantuvo a la temperatura deseada durante seis minutos antes del ensayo.

Los resultados del ensayo fueron los siguientes:

15	<u>Temperatura de ensayo</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
	Ambiente (25°C)	179 Kg/cm <sup>2</sup>	149 Kg/cm <sup>2</sup>
	149	152	131
	176	204	141
	204	173	127
20	232	146	127
	260°C	76	108
		155 Kg/cm <sup>2</sup> med. 130 Kg/cm <sup>2</sup> med.	

EJEMPLO 2

25 A. Preparación del producto de reacción triglicidil-eter de Vanillina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehido)-Fenol.

Se mezclaron y fundieron a 40°C, 76 gramos (0'5 moles) de vanillina y 705 gramos (7'5 moles) de fenol. Se añadieron 20 gramos de ClH del 36% (2'83% del peso de fenol) y

30 se hizo reaccionar durante 2 horas a 40°C. El exceso de fe-



405957

1 nol se eliminó por destilación relámpago hasta 175°C bajo gran vacío, para dar 150 gramos del producto. El rendimiento teórico es 161 gramos.

5 Se disolvieron 107 gramos (1 equiv.) del producto anterior en 462'5 gramos (5 moles) de epi. Se añadió 1 gramo de BTMAC acuoso al 60% y se dejó reaccionar durante 1 - ½ horas a 115°C. Se enfrió a 25°C y se procedió a la dehidrocloración mediante 333 gramos de sosa cáustica al 15% - carbonato durante 1-½ horas. El material cáustico agotado se separó y la capa orgánica se trató de nuevo con 333 gr  
10 mos de sosa cáustica-carbonato durante ½ hora. El material cáustico agotado se separó y la capa orgánica se lavó con agua hasta neutralidad. Los materiales ligeros se destilaron a vacío hasta 150°C. Se obtuvieron así 103 gramos de -  
15 producto designado como (2-A), conteniendo 25'1% de epóxidos. El rendimiento teórico era 163 gramos y el punto de reblandecimiento alrededor de los 50°C. El % epóxido teórico era 26'38.

20 B. Preparación del Producto Oxazolidinona-modificado de A.

Se colocaron 40'0 gramos del producto preparado anteriormente en un matraz equipado con sistemas de agitación, purga de nitrógeno y medida y control de temperatura. La resina se calentó a 120°C, se desgasificó y el vacío se -  
25 sustituyó rellenando con nitrógeno.

Se añadieron 2'74 gramos de tolilendimetiluretano y 6 gotas de solución alcohólica al 70% de complejo acetato de tetrabutilfosfonio ácido acético en metanol. Se elevó la temperatura a 154°C a lo largo de un período de 2'7  
30 horas, aplicando vacío en las 1'7 horas últimas, para eli-



405957

1 minar el metanol producido por la reacción. El análisis  
en este momento indicó que todo el uretano añadido había  
reaccionado y que la mayor parte del mismo se había con-  
vertido en oxazolidinona por reacción con epóxido. Alre-  
5 dedor del 8-10% del uretano añadido se transformó en iso-  
cianato trímico. El producto, designado como (2-B), era  
en esta etapa una resina sólida rojo oscura con un punto  
de reblandecimiento según Durrant de 68°C. El análisis de  
epóxido dió un valor del 20'1% comparable con el valor -  
10 calculado del 21'6%, considerando que sólo tuviera lugar  
la reacción deseada.

Se curaron 30'0 gramos del producto preparado an-  
teriormente con la cantidad estequiométrica, 6'95 gramos,  
de metilendianilina durante 16 horas a 125°C y 2 horas a  
15 175°C, para dar una barra para ensayos de 1'27 x 1'27 x  
12'70 cm. La temperatura de distorsión por el calor de es-  
ta barra fué de 213°C. Otros datos de este mismo producto  
curado fueron: resistencia a la flexión, 598 Kg/cm<sup>2</sup> y mó-  
dulo de flexión, (32.349 Kg/cm<sup>2</sup>).

20

### EJEMPLO 3

A. Preparación del producto de reacción triglici-  
dil-eter de Guayacol (ortometoxi-fenol)-Ortohidroxibenzal-  
dehído.

25 Se mezclaron y enfriaron a 10°C, 70 gramos (0'574  
moles) de o-hidroxibenzaldehído, 500 gramos (4'03 moles)  
de guayacol y 150 mls. de ácido acético glacial. Se añadió  
entonces una mezcla de 70 mls. de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> y 110 mls. de áci-  
do acético glacial y se hizo reaccionar durante dos horas  
30 a 10-15°C. Se dejó estar durante la noche a 25°C y se lavó

405957



1 entonces dos veces con agua, dos veces con  $\text{CO}_3\text{HNa}$  acuoso y otras dos veces con agua. El exceso de guayacol se destiló a vacío hasta  $160^\circ\text{C}$ . Se recuperaron 160 gramos de novolaca sólida oscura. El rendimiento teórico es de 203 gramos.

5 Se disolvieron 125 gramos (1'07 equiv.) de la novolaca en 990 gramos (10'7 moles) de epi. Se añadieron 1'25 gramos de BTMAC acuoso al 60% y se hizo reaccionar durante 2 horas a  $110^\circ\text{C}$ . El producto se enfrió y se sometió a dehidrocloración mediante 357 gramos de sosa caústica del 15% -  
10 carbonato al igual que con el 2-A anterior. La solución de resina se lavó con agua y se destiló a vacío hasta  $145^\circ\text{C}$ ... Se recuperaron 165 gramos de producto (3-A) conteniendo - 22'5% de epóxidos y con un punto de reblandecimiento según Durran de aproximadamente  $63^\circ\text{C}$ . El rendimiento teórico es  
15 de 185 gramos y el % epóxido teórico es 24'85.

B. Preparación del producto Oxazolidinona Modificado de A.

Se hicieron reaccionar 80 gramos del triepóxido con 7'47 gramos de tolilendimetiluretano de la misma manera que en el Ejemplo 2-B

20 El tiempo total de reacción fué  $4-\frac{1}{2}$  horas a una temperatura de reacción media de  $155^\circ\text{C}$ .

El producto analizado dió un 15'7% de epóxido frente al valor calculado del 16'5% si la reacción deseada fuera completa y sin reacciones laterales.

25 Los valores obtenidos con este producto, una vez curado con la cantidad estequiométrica de metilendianilina a  $125^\circ\text{C}$  durante 16 horas y a  $175^\circ\text{C}$  durante 2 horas, son:

Temperatura de distorsión por el calor  $199^\circ\text{C}$ .

30 Resistencia a la flexión  $387 \text{ Kg/cm}^2$



405957

Módulo de flexión

31.645 Kg/cm<sup>2</sup>

1

EJEMPLO 4

Preparación y ensayo de adhesivos.

5

Se prepararon adhesivos a partir de los productos de los Ejemplos 1, 2-A, 2-B y el triglicidil-eter de trihidroxitriifenilmetano (TGETHTFM), empleando la siguiente formulación:

10

100 partes en peso de resina

70 partes en peso de polvo de aluminio

4 partes en peso de sílice coloidal

8 partes en peso de diciandiamida

2 partes en peso de melamina

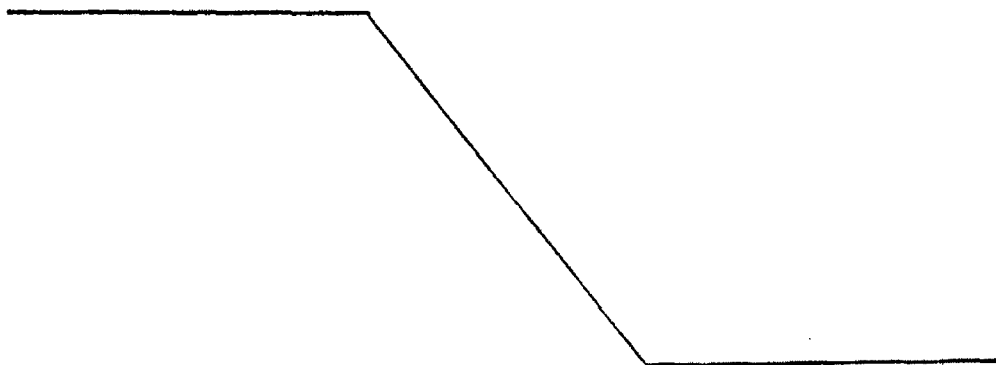
15

Los componentes mencionados se mezclaron bien a unos 110°C y después se desgasificaron bajo vacío a 110°C. Se prepararon probetas para determinación de solapamiento frente a la cizalladura, aplicando el adhesivo a sustratos grabados de aluminio precalentados a 110°C y después de curar a 182°C durante 40 minutos, las probetas se enfriaron y se determinaron los valores de solapamiento frente a la cizalladura a varias temperaturas. Los resultados se reflejan en la tabla siguiente. Los valores se dan en kilogramos/cm<sup>2</sup>.

20

25

30



405957<sup>1</sup>



Temp. del Ensayo (°C)	PRODUCTO ENSAYADO			
	Ej. 2-B	Ej. 2-A	Ej. 1	TGETHTFM
Temp. ambiente (24)	162	140	145	124
121	153	124	188	183
5 149	150	134	190	174
176	176	133	216	160
199	143	108	205	138
215	101	90	201	119
232	112	N.D.*	174	124
10 249	77	N.D.	145	N.D.

\* N.D. = no determinado

EJEMPLO 5

En una vasija de reacción de 1000 ml. equipada con agitador, termómetro, sistemas de calefacción controlados y sistemas para aplicar vacío y purgar con nitrógeno gas, se colocan 100 gramos (0'652 equivalentes epóxido) del triglicidil-eter de 4,4',4"-trihidroxitriifenilmetano que da por análisis un 28% de epóxido. Esta resina es un semisólido que fluidifica cuando se calienta a unos 60°C. Después de desgasificar la resina bajo vacío a 95°C, se deshace el vacío utilizando nitrógeno.

Un isocianato, que inicialmente era trifuncional (polimetilenpolifenilisocianato), con un peso equivalente isocianato de 133'5 y una funcionalidad de aproximadamente 2'7 y que es un líquido coloreado oscuro de moderada viscosidad, se hizo reaccionar con exceso de metanol para convertir el líquido en el tricarbamato sólido. Este producto se secó para liberarlo del exceso de metanol y se pulverizó. Inicialmente se añadieron 12'0 gramos (0'0725 equiv.) del

405957<sup>11</sup>



1           aducto isocianato-metanol a los 100 g. de resina del matraz  
y la temperatura se elevó a 135°C para disolver el aducto.  
Se añadieron entonces 0'13 gramos de complejo acetato de  
5           tetrabutylfosfonio ácido acético para catalizar la reac-  
ción entre el carbamato y el epóxido. La temperatura se -  
elevó entonces a 165°C. El curso de la reacción se contro-  
ló mediante análisis en el infrarrojo, siguiendo así la -  
conversión del carbamato en oxazolidinona . Después de 2  
horas a 165°C, incluyendo 3/4 de hora bajo vacío para eli-  
10          minar el metanol liberado, la conversión fué esencialmente  
completa, pero la resina producto era todavía demasiado blan-  
da para dar un sólido transformable en polvo a temperatura  
ambiente. Consecuentemente, se añadieron 2'0 gramos adicio-  
nales de aducto isocianato-metanol y la reacción se conti-  
15          nuó a 165°C durante 2 horas más. La resina producto resul-  
tó un sólido parduzco opaco a temperatura ambiente. Se de-  
terminó el contenido epóxido resultando ser del 20'4% fren-  
te a un valor calculado del 21'9% teniendo en cuenta la re-  
lación de isocianato a epóxido que era de 0'130. El punto  
20          de reblandecimiento del sólido según Durrant resultó ser -  
80°C, lo cual es suficiente para permitir transformarlo en  
escamas o polvo.

          La temperatura de distorsión por el calor de la -  
resina, curada con una cantidad estequiométrica de metilen-  
25          dianilina, resultó de 215°C.

          En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

30

405957



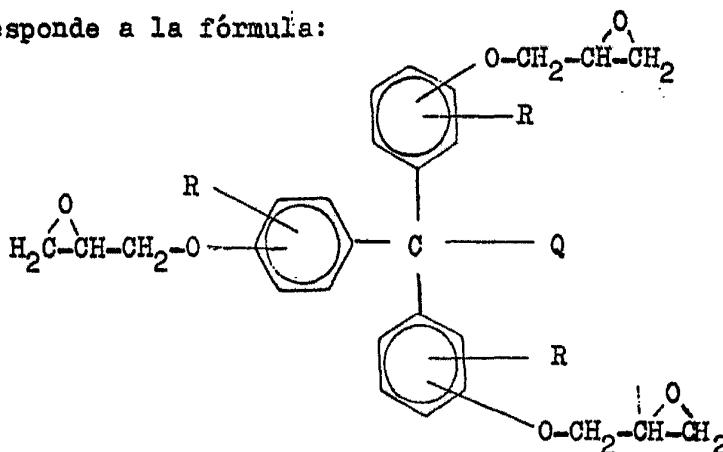
REIVINDICACIONES

1

1. Procedimiento para la producción de un triglicidil-éter de trihidroxitriifenilalcano modificado con oxazolidinona, caracterizado porque se hace reaccionar un triglicidil-éter de trihidroxitriifenilalcano o un derivado del mismo que corresponde a la fórmula:

5

10



donde Q es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 2 átomos de carbono, y R es hidrógeno o un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono; con un poliisocianato orgánico o poliisotiocianato orgánico o bien con un carbamato procedente de la reacción de un poliisocianato orgánico o poliisotiocianato orgánico y un alcohol monohídrico.

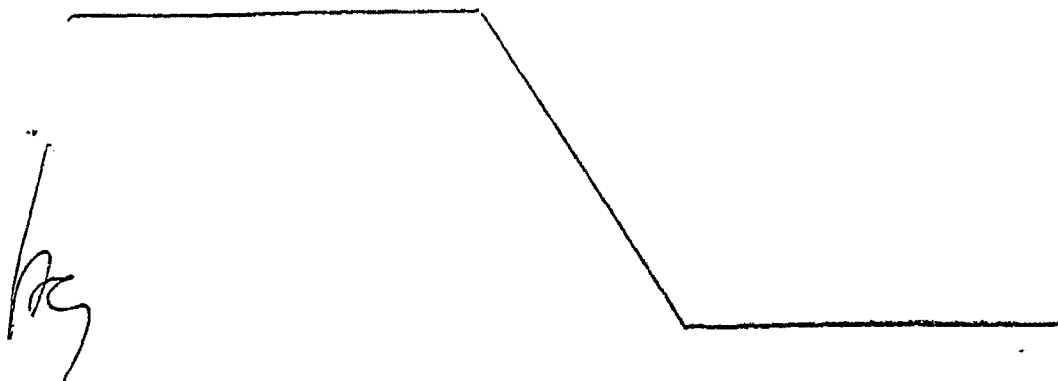
15

20

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN TRIGILIDIL-ETER DE TRIHIDROXITRIFENILALCANO MODIFICADO CON OXAZOLIDINONA.

25

30



405957



1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de diecinueve  
páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 de agosto de 1.972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

5

10

15

20

25