

CASE 3-7813

407900²⁴



407900

Int. Cl. Co8B

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 POLIEPOXI-
DO-POLISILOXANOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG,
residente en BASILEA (Suiza).

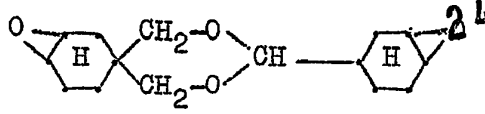
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

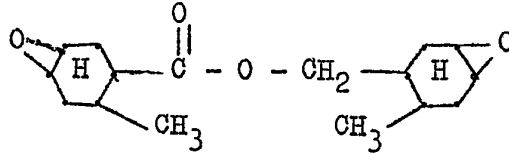
- Se sabe que las resinas de poliepóxidos cicloali-
fáticos se emplean para la preparación de materias de moldeo
resistentes al arco voltaico y a las corrientes de fuga y
que en calidad de endurecedores para las resinas epoxídicas
5. se emplean convenientemente anhídridos de ácidos policarbo-
xílicos cicloalifáticos o halogenados. Las materias de mol-
deco obtenidas de este modo tienen, además de buena estabili-
dad de la forma frente al calor, buenas propiedades mecáni-
cas y dieléctricas en el campo de la elasticidad dura. Por
10. ejemplo, se han acreditado particularmente los poliepóxidos

407900

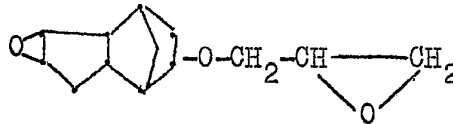
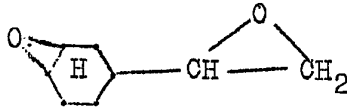
cicloalifáticos de la estructura siguiente :



5.



10.



15.

En comparación con las resinas epoxídicas del tipo tradicional, hechas de bisfenol A y epíclorohidrina, el empleo de las resinas epoxídicas cicloalifáticas proporciona materias de moldeo relativamente frágiles de gran densidad de reticulación, con módulo de elasticidad relativamente alto y escaso alargamiento en la rotura, tan sólo de un 1 a 2%.

20.

25.

Para numerosas aplicaciones de la práctica era por lo tanto deseable flexibilizar las resinas de epóxidos cicloalifáticos. Por la literatura se conocen numerosas tentativas que afectan a este problema. Un gran inconveniente ha resultado ser la creciente absorción de agua de las materias de moldeo a medida que aumenta la flexibilización de las resinas de epóxido cicloalifático, absorción que en

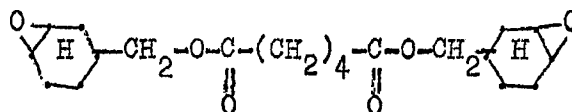
407900



5. las resinas de epóxidos cicloalifáticos no modificadas, endurecidas con anhídrido hexahidroftálico, se halla ya en el orden de magnitud de 0,5 a 1%, mientras que comparativamente en las resinas epoxídicas a base de bisfenol A y epicloriglicina, utilizando el mismo endurecedor, se mide una absorción de agua que no sobrepasa el índice de 0,4 %.

10. Si, por ejemplo, se añaden a 3-(3'-4'-epoxiciclohexil)-9,10-epoxi-2,4-dioxaspiro[5.5]undecano 30 partes de polipropilenglicol de peso molecular 1025, en calidad de flexibilizador, la materia de moldeo endurecida muestra mayor flexibilidad; pero la absorción de agua se incrementa hasta 0,7 - 1,0 %, índice que pone en tela de juicio diversas aplicaciones. La ulterior adición de flexibilizador no es posible, por este motivo, para aplicaciones en las que se exijan buenas propiedades dieléctricas después de permanencia en agua o almacenamiento en humedad.

15. La posibilidad de preparar materias de moldeo flexibles a base de epóxidos cicloalifáticos introduciendo entre ambos grupos terminales de epóxido cíclico miembros intermedarios más flexibles tampoco ha aportado ninguna mejora esencial. Por ejemplo, al endurecer el diepóxido cicloalifático de la fórmula



20. con empleo de anhídrido hexahidroftálico, se obtienen cuerpos de moldeo que presenta una absorción de agua de 0,6 a 0,8 % a lo menos. Si se desea preparar materias de moldeo flexibles cuya absorción de agua se halle todavía por deba

40790024



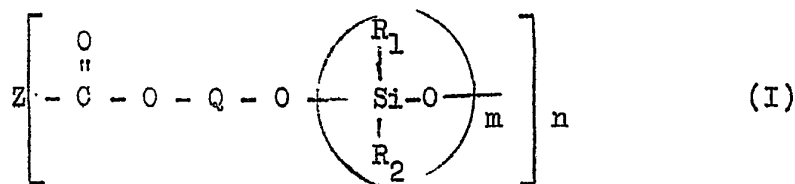
jo de un índice utilizable para las aplicaciones eléctricas, de 0,5 % a lo sumo, las vías que acaban de describirse no conducen a ningún resultado provechoso.

Ahora se ha descubierto que mediante reacción de

- 5. determinados compuestos de polisiloxano con aductos a base de poliepóxidos y ácidos o poliésteres se obtienen nuevos compuestos poliepoxídicos que, sorprendentemente, no presentan los inconvenientes indicados antes o sólo los presentan en grado muy reducido. Los poliepóxidos de este invento
- 10. pueden endurecerse con los endurecedores tradicionales para las resinas epoxídicas, particularmente con anhídridos de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, formando materias de moldeo flexibles hasta de elasticidad de goma, las cuales presentan muy escasa absorción de agua con excelentes
- 15. propiedades dieléctricas y gran resistencia a las corrientes de fuga y al arco voltaico. El alto alargamiento en la rotura que poseen estas materias de moldeo se mantiene en todo un amplio intervalo de temperatura.

Objeto de este invento son nuevos poliepóxidos-po-

- 20. lisiloxanos, los cuales se caracterizan por contener unidades de la fórmula



25.

en la que

- Z significa un radical n-valente de un ácido policarboxílico o de un poliéster ácido;
- Q significa un grupo alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático de contenido epoxídico, en

407900

24



el que los dos átomos de oxígeno ligados en la fórmula I a Q se hallan en posición vecina uno respecto a otro;

- 5. R_1 y R_2 independientemente uno de otro, representan un grupo de alquilo, alquenoilo, aralquilo, arilo, cicloalquilo, alcoxilo o ariloxilo o una cadena polisiloxánica con contenido de epóxido;

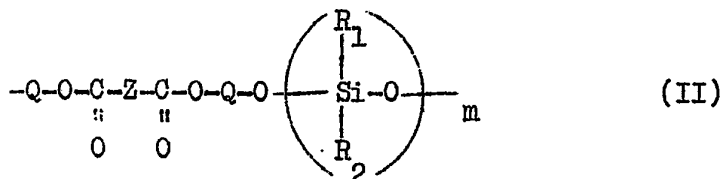
\underline{m} representa un número mayor que 1; y

\underline{n} representa 2 ó 3.

- 10. Particularmente aptos son los poliepóxido-polisiloxanos de la fórmula I en los que \underline{n} significa el número 2 y Z significa el radical de un poliéster a base de un ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático y un diol (se prefieren los poliésteres alifáticos, en particular los que tienen a lo menos 8 átomos de carbono en el elemento estructural reiterativo y un punto de fusión de 50° C a 140° C). Para la preparación de tales poliésteres, se hace reaccionar $x + 1$ moles de un ácido dicarboxílico con \underline{x} moles de un diol (\underline{x} significa un número por valor de 2 a 50). Son aptos además
- 15. los poliésteres con un ácido graso dimerizado como componente del ácido dicarboxílico.
- 20. los poliésteres con un ácido graso dimerizado como componente del ácido dicarboxílico.

Los compuestos de poliepóxido-polisiloxano preferidos presentan unidades reiterativas de la fórmula

25.



en la que

R_1 y R_2 significan preferentemente grupos de alquilo o

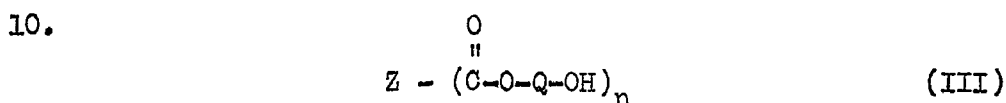


407900

alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos de aralquilo con 7 a 10 átomos de carbono, grupos de fenilo, grupos de fenoxilo o grupos de ciclohexilo; y

- 5. m representa preferentemente 2 a 15, y mejor aún 6 a 15.

Los nuevos poliepóxidos-polisiloxanos se preparan mezclando en cantidades más o menos estequiométricas un aducto de la fórmula



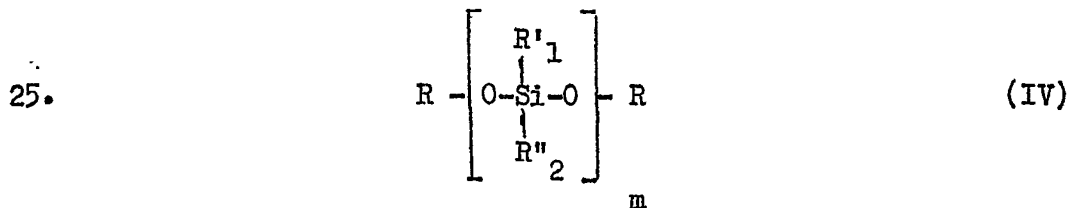
en la que

- Q significa un grupo alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático con contenido de epóxido, en el que el grupo de hidroxilo se halla en posición vecina al átomo de oxígeno del grupo de éster;

- 15. Z significa un radical n-valente de un ácido policarboxílico o un un poliéster ácido; y

- 20. n representa 2 ó 3,

preparado a base de un poliepóxido y un poliéster ácido o un ácido policarboxílico, con un polisiloxano de la fórmula



en la que

- R significa un átomo de hidrógeno o un grupo de al-

407900

24.00



quilo con 1 a 4 átomos de carbono;

R^1_1 y R^2_2 , independientemente uno de otro, significan un grupo de alquilo, alquenilo, aralquilo, arilo, cicloalquilo, alcoxilo o ariloxilo; y

5. m significa un número mayor de 1, y esterificando o transesterificando a temperaturas de 50 a 200° C.

10. Se emplean preferentemente compuestos de partida de la fórmula III en los que n significa el número 2, o sea aductos a base de un poliepóxido y un ácido dicarboxílico o un poliéster con dos grupos carboxílicos terminales, y en particular a base de un ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático o respectivamente un poliéster a base de un ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático
15. con un diol alifático.

20. De preferencia se emplean los polisiloxanos que no presentan más de 4 átomos de hidrógeno reactivos y/o grupos alcoxílicos reactivos por molécula y para los que en la fórmula IV el símbolo m significa un número de 2 a 30 y preferentemente de 6 a 15, correspondiendo a un peso molecular de 200 aproximadamente a 2000 aproximadamente o bien de 750 aproximadamente a 2000 aproximadamente.

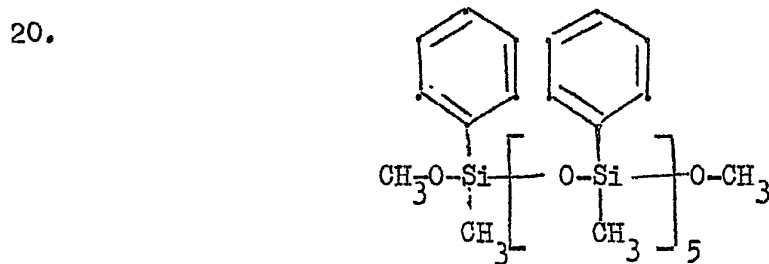
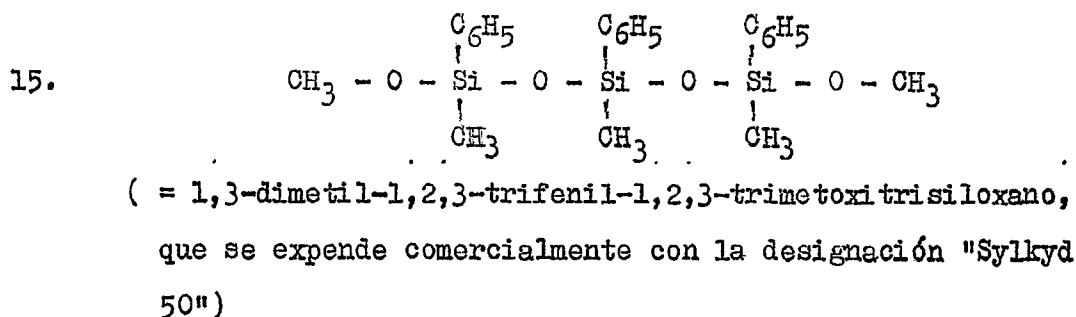
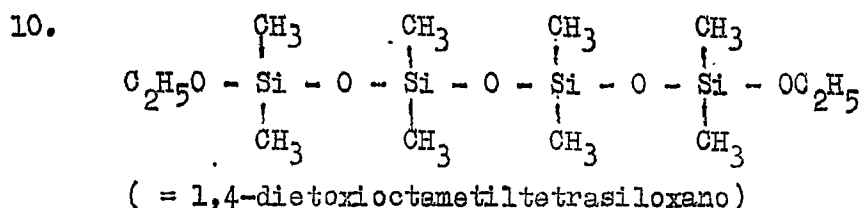
25. La reacción de los alcoxi- o hidroxil-polisiloxanos con los aductos provistos de grupos epoxídicos se realiza por procedimientos conocidos, mediante transesterificación o esterificación. Para ello, ambos componentes se mezclan de preferencia en cantidades más o menos estequiométricas y se hacen reaccionar, de preferencia en presencia de un catalizador. La cantidad de alcohol o de agua

407900 24



que se desprende en la transesterificación es excluida por destilación. En la reacción pueden emplearse tanto catalizadores de acción básica como ácida y aún neutra. A título de ejemplos cabe señalar las sales amónicas cuaternarias, las sales titánicas de ácidos orgánicos y los haluros de aluminio y de boro. La reacción se efectúa a temperaturas de 50 a 200° C, pero preferentemente entre 80 y 150°C.

5. Como ejemplos de los polisiloxanos que cabe emplear merecen citarse los compuestos siguientes :



25. (= 1,6-dimetoxihexametilhexafenilhexasiloxano).

Asimismo son utilizables las mezclas técnicas, asequibles en el comercio, de polisiloxanos que contienen a lo menos dos grupos reactivos de alcóxilo y/o hidróxilo por molécula y que corresponden a la fórmula general IV in

407900

24 OCT 1951



5. dicada antes. También es posible emplear mezclas de polisiloxanos de cadena lineal y de cadena ramificada. El peso molecular medio de esta mezcla debería entonces hallarse también preferentemente en el intervalo de 200 a 5000, y mejor aún de 750 a 2000, y la proporción de grupos reactivos de hidroxilo o alcoxilo por molécula media no debería sobrepasar de 15 o respectivamente 20% en peso.

10. Para la preparación de los aductos de la fórmula III pueden emplearse numerosos poliepóxidos. Cabe referirse, por ejemplo, a la patente belga nº 737.151. En particular, entran en cuenta los que tienen un grupo cicloalifático. Se prestan muy bien los poliepóxidos provistos a lo menos de un grupo epoxídico situado en un anillo alicíclico pentagonal o hexagonal.

15. En calidad de compuestos poliepoxídicos cicloalifáticos con un anillo hexagonal a lo menos, al que está unido un grupo 1,2-epoxídico, cabe señalar :

el dióxido de limoneno,

el dióxido de vinilciclohexeno y

20. el dióxido de ciclohexadieno;

el bis-(3,4-epoxi-ciclohexil)-dimetilmetano;

los éteres epoxiciclohexilmetílicos de glicoles o de oxialquilenglicoles, como

el éter bis-(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetílico)

25. de dietilenglicol,

el éter bis-(3,4-epoxiciclohexilmetílico) de etilenglicol,

el éter bis-(3',4'-epoxiciclohexilmetílico) de

1,4-butandiol,

407900

24 OCT



- el éter (3,4-epoxi-ciclohexilmetil)-glicídilico,
el éter (3,4-epoxi-ciclohexil)-glicídilico,
el éter bis-(3,4-epoxi-ciclohexílico) de etilenglicol,
el éter bis-(3',4'-epoxi-ciclohexílico) de 1,4-butan-
5. diol,
el éter bis-(3,4-epoxi-ciclohexílico) de p-hidroxife-
nil-dimetilmetano,
el éter bis-(3,4-epoxi-ciclohexílico),
el éter (3',4'-epoxi-ciclohexilmetil)-3,4-epoxi-ciclo-
10. hexílico y
el éter diglicídilico de 3,4-epoxi-ciclohexan-1,1-di-
metanol;
- las epoxi-ciclohexan-1,2-dicarboximidias, como la (4,5-
-epoxi-ciclohexan-1,2-dicarboximida de N,N'-etilen-
15. diamina,
- los carbamatos de epoxi-ciclohexilmetilo, como el dicar-
bamato de bis-(3,4-epoxi-ciclohexilmetil)-1,3-tolui-
leno;
- los epoxi-ciclohexancarboxilatos de polioles alifáti-
20. cos, como
el bis-(3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato) de 3-metil-
-1,5-pentandiol,
el bis-(3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato) de 1,5-pentan-
diol,
25. el bis-(3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato) de etilengli-
col,
el bis-(3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato) de 2,2-die-
til-1,3-propandiol,
el bis-(3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato) de 1,6-hexan-

407900

2



- diol,
- el bis-(3,4-epoxiciclohexan-carboxilato) de 2-buten-1,4-diol,
5. el bis-(3,4-epoxi-6-metilciclohexan-carboxilato) de 2-buten-1,4-diol,
- el tris-(3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato) de 1,1,1-trimetilolpropano y
- el tris-(3',4'-epoxi-ciclohexan-carboxilato) de 1,2,3-propantriol;
10. - los epoxiciclohexancarboxilatos de oxialquilenglicoles, como :
- el bis-(3,4-epoxi-6-metilciclohexan-carboxilato) de dietilenglicol y
- el bis-(3,4-epoxiciclohexan-carboxilato) de trietilenglicol;
15. - los ésteres de ácidos epoxiciclohexilalquil-dicarboxílicos, como
- el maleato de bis-(3,4-epoxiciclohexilmetilo),
- el oxalato de bis-(3,4-epoxiciclohexilmetilo),
20. el pimelato de bis-(3,4-epoxi-ciclohexilmetilo),
- el succinato de bis-(3,4-epoxi-6-metilciclohexil-metilo),
- el adipato de bis-(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo),
- el sebacato de 6-(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo),
- el tereftalato de 6-(3,4-epoxiciclohexilmetilo) y
25. el tereftalato de 6-(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo);
- los ésteres de ácidos epoxiciclohexil-carboxílicos, como
- el succinato de bis-(3,4-epoxiciclohexilo),
- el adipato de bis-(3,4-epoxiciclohexilo),
- el carbonato de bis-(3,4-epoxiciclohexilo),

407900_{24 OCT 1951}



el 3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato de (3,4-epoxi-ciclohexilo),

el metil-9,10-epoxi-estearato de 3,4-epoxi-ciclohexilo,

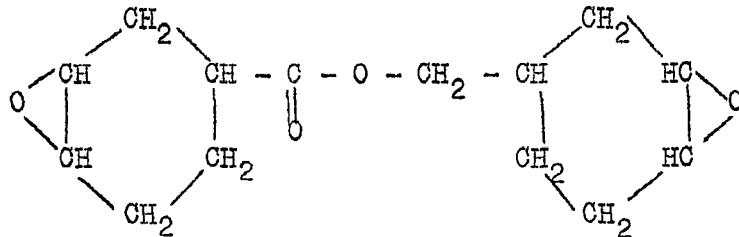
el bis-(3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato) de 2',2"-sulfonildietanol,

5.

el carbonato de bis-(3,4-epoxi-ciclohexilmetilo),

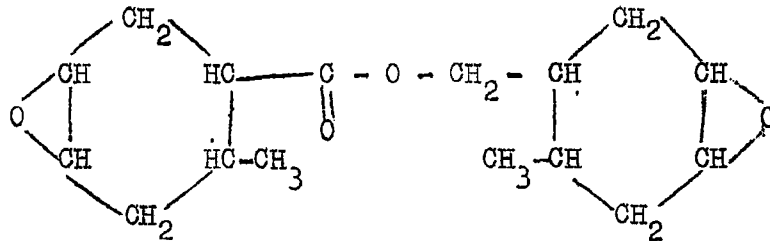
el carbonato de bis-(3,4-epoxi-6-metil-ciclohexil-metilo),

10.



(= 3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato de 3',4'-epoxi-ciclohexilmetilo),

15.



20.

(= 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexan-carboxilato de 3',4'-epoxi-6'-metil-ciclohexilmetilo);

- los acetales y cetales con grupos de epoxi-ciclohexano,

25.

como

el bis-(3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetil)-acetal de 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexancarboxialdehido,

el bis-(3,4-epoxi-ciclohexilmetil)-formal,

el bis-(3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetil)-formal,

407900



- el bis-(3,4-epoxiciclohexilmetil)-acetal de benzaldehido,
el bis-(3,4-epoxiciclohexilmetil)-acetal de acetaldehido,
el bis-(3,4-epoxiciclohexilmetil)-cetal de acetona,
el tetrakis-(3,4-epoxiciclohexilmetil)-acetal de glio -
5. xal,
la bis-(3,4-epoxihexanhidrobenzal)-D-sorbita,
la bis-(3,4-epoxihexanhidrobenzal)-pentaeritrita $\square = 3,9$ -
-bis-(3,4-epoxi-ciclohexil)-spirobi-(metadioxano) \square ,
la bis-(3,4-epoxi-6-metilhexahidrobenzal)-pentaeritrita,
10. el 3-(3',4'-epoxiciclohexilmetil-oxietil)-2,4-dioxaspiro(5.5)-8,9-epoxiundecano,
el 3-(3',4'-epoxiciclohexilmetiloxi-(2')-propil)-2,4-dioxaspiro(5.5)-8,9-epoxiundecano,
el 3,9-bis-(3',4'-epoxiciclohexil-metiloxietil)-spirobi-
15. -(m-dioxano),
el 3-(2',3'-epoxipropiloxietil)-2,4-dioxaspiro(5.5)-8,9-epoxiundecano,
el 3-(glicidiloxietoxietil)-2,4-dioxaspiro(5.5)-8,9-epoxiundecano,
20. el éter bis-2'-(2,4-dioxaspiro(5.5)-8,9-epoxiundecil-3)-etilico de etilenglicol,
el éter bis-2'-(2,4-dioxaspiro-(5.5)-8,9-epoxiundecil-3)-etilico de polietilenglicol,
el éter bis-2'-(2,4-dioxaspiro-(5.5)-8,9-epoxiundecil-3)-etilico de 1,4-butandiol,
25. el éter bis-2'-(2,4-dioxaspiro(5.5)-8,9-epoxiundecil-3)-etilico de trans-quinita,
el éter bis-(2,4-dioxaspiro-(5.5)-8,9-epoxiundecilico-3)

y

407900

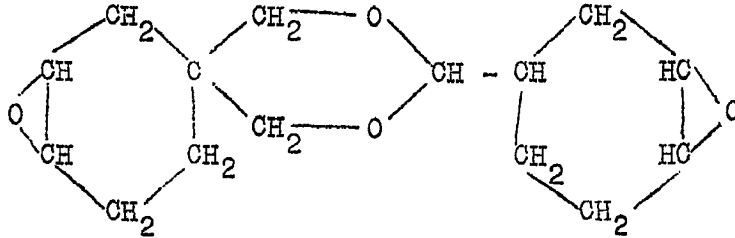
2400



el (1'-glicidiloxiglicerín-2',3')-acetal de 3,4-epoxihexahidrobencaldehído.

Muy buena aptitud tienen, por ejemplo, los de la fórmula

5.

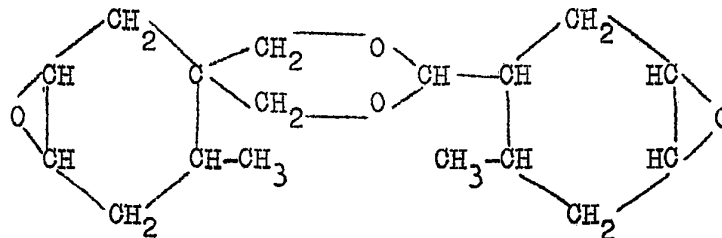


10.

(3-(3',4'-epoxiciclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro [5,5]-undecano)

y de la fórmula

15.



20.

(3-(3',4'-epoxi-6'-metilciclohexil)-8,9-epoxi-11-metil-2,4-dioxaspiro[5,5]undecano).

En calidad de compuestos poliepoxídicos cicloalifáticos con un anillo pentagonal a lo menos, al que está unido un grupo 1,2-epoxídico, cabe señalar :

25.

- el diepóxido de dicitlopentadieno,
- el éter glicidil-2,3-epoxiciclopentílico,
- el diepóxido de éter bis-(ciclopentenílico),
- el éter 2,3-epoxibutil-2,3-epoxiciclopentílico,
- el éter epoxipentil-2,3-epoxiciclopentílico,

407900



- el éter 9,10-epoxiestearil-2,3-ciclopentílico,
el éter 3,4-epoxiciclohexilmetil-2,3-ciclopentílico,
el éter 2,2,5,5-tetrametil-3,4-epoxiciclohexilmetil-2,3-ciclopentílico,
5. el éter 2,2,5,5,6-pentametil-3,4-epoxiciclohexilmetil-2,3-epoxiciclopentílico,
el 2,3-epoxiciclopentil-9,10-epoxiestearato,
el 2,3-epoxiciclopentil-3,4-epoxiciclohexil-carboxilato,
el 2,3-epoxiciclopentil-2,2,5,5-tetrametil-3,4-epoxiciclohexil-carboxilato,
10. el (3,4-epoxi-2,5-endometilen-ciclohexilmetil)-3,4-epoxi-2,5-endometilen-ciclohexan-carboxilato,
el bis-(3,4-epoxi-2,5-endometilen-ciclohexilmetil)-succinato,
15. el bis-(3,4-epoxi-2,5-endometilen-ciclohexilmetil)-formal,
la bis-(3,4-epoxi-2,5-endometilensexahidrobenzal)-pentaeritrita,
el 3-(3',4'-epoxi-2',5'-endometilenciclohexilmetil)-9,10-epoxi-2,4-dioxaspiro(5.5)-undecano,
20. el bis-(3-oxatriciclo[3.2.1.0^{2,4}]-oct-6-il)-carbonato,
el bis-(3-oxatriciclo[3.2.1.0^{2,4}]-oct-6-il)-succinato,
el (3-oxatriciclo[3.2.1.0^{2,4}]-oct-6-il)-3,4-epoxiciclohexil-carboxilato,
el (3-oxatriciclo[3.2.1.0^{2,4}]-oct-6-il)-9,10-epoxioctadecanoato
25. y además, en particular, los éteres y ésteres epoxidados del dihidrodiciclopentadien-8-ol, como
el éter(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-glicídico,

407900



- el éter (4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-2,3-epoxibutílico,
- el éter (4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-6-metil-3,4-epoxiciclohexilmetílico,
5. el éter (4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-3,4-epoxiciclohexílico,
- el éter (4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-3-oxatriciclo(6.2.1.0^{2,4})-oct-6-ílico,
- el éter (4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-3,4-epoxi-2,5-endometilen-ciclohexilmetílico),
10. el éter bis-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-ílico) de etilenglicol,
- el éter 6-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-ílico) de dietilenglicol,
15. el éter bis-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-ílico) de 1,3-propilenglicol,
- el éter bis-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-ílico) de glicerina,
- el éter bis-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-ílico),
20. el bis-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-fomal,
- el bis-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-succinato,
- el bis-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-maleinato,
- el bis-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-ftalato,
- el bis-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-adipato,
25. el bis-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-sebacato,
- el tris-(4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}0^{3,5}]-hendec-9-il)-trimelitato,
- el éster[4-oxatetraciclo(6.2.1.0^{2,7}0^{3,5})-hendec-9-ílico]de

407900 24



ácido 9,10-epoxi-octadecánico y
el éster (-oxatetraciclo[5.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}]-hendec-9-ílico)
de ácido 9,10,12-13-diepoxioctadecánico.

En calidad de compuestos poliepoxídicos ciclo-
5. alifáticos que contienen de hecho sistemas de anillo alicíclicos, pero cuyos grupos epóxidos aparecen en las cadenas laterales alquílicas (sobre todo en forma de grupos glicídílicos) cabe señalar :

- los ésteres poliglicídílicos de ácidos policarboxílicos
10. hidroaromáticos, por ejemplo
el éster diglicídílico de ácido Δ^4 -tetrahidroftálico,
el éster diglicídílico de ácido 4-metil- Δ^4 -tetrahidroftálico,

el éster diglicídílico de ácido hexahidroftálico y
15. el éster diglicídílico de ácido 4-metil-hexahidroftálico;

- y asimismo los éteres poliglicídílicos de alcoholes alicíclicos, como, por ejemplo, los éteres diglicídílicos de

20. 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano,
1,4-dihidroxiciclohexano (quinita) o
 Δ^3 -ciclohexen-1,1-dimetanol.

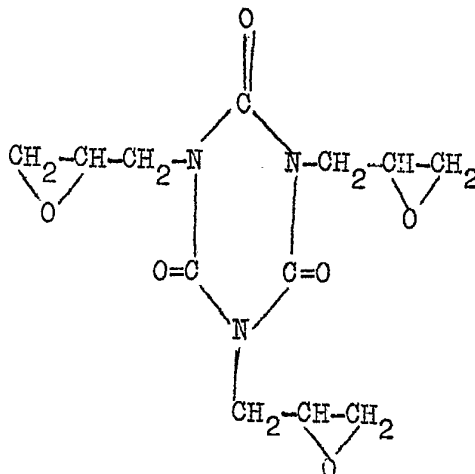
En calidad de compuestos poliepoxídicos de la serie N-heterocíclica entran en cuenta sobre todo los compuestos poliglicídílicos que contienen un anillo heterocíclico nitrogenado. Un compuesto de esta índole es, por ejemplo,
25. la 1,3,5-tris-(beta-glicidiloxipropionil)-hexahidro-s-trigina de la fórmula

407900

24



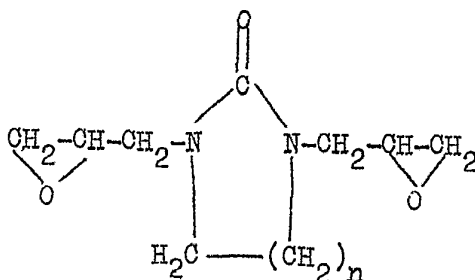
5.



10.

- el ácido N,N'-diglicidil-parabánico;
- los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula

15.



20.

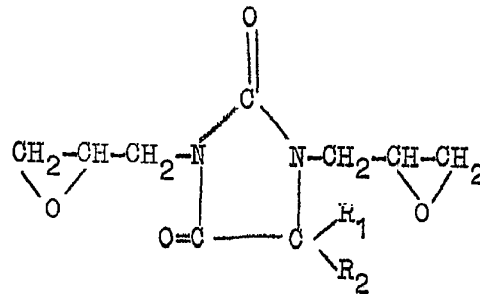
en la que
n = 1 ó 2,
es decir
la N,N'-diglicidilpropilenurea y, sobre todo,
la N,N'-diglicidiletilenurea (= 1,3-diglicidil-imida -
zolidona-2) :

25.

- los compuesto de N,N'-diglicidílicos de la fórmula



40790024 OCT 1972



5.

en la que

R_1 y R_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono o bien forman juntos un radical tetrametilénico o pentametilénico;

10.

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo :

la 1,3-diglicidil-hidantoína,

15.

la 1,3-diglicidil-5-metil-hidantoína,

la 1,3-diglicidil-5-n-propil-hidantoína,

la 1,3-diglicidil-5-metil-5-etil-hidantoína,

el ácido 1,3-diglicidil-parabánico,

la 1,3-diglicidil-1,3-diaza-spiro(4.5)-decan-2,4-diona,

20.

la 1,3-diglicidil-1,3-diazaspiro(4.4)-nonan-2,4-diona, y

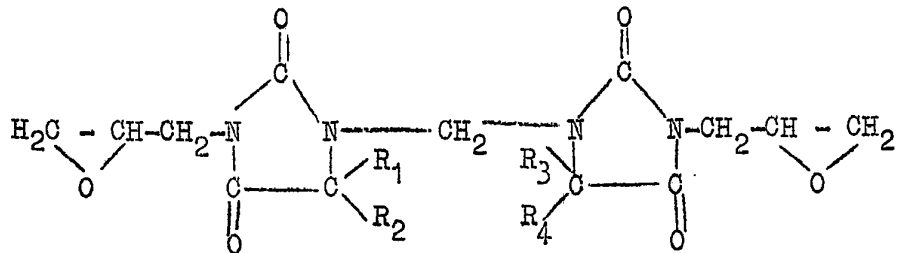
en particular,

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

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

- los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula

25.



407900₂₄



en la que

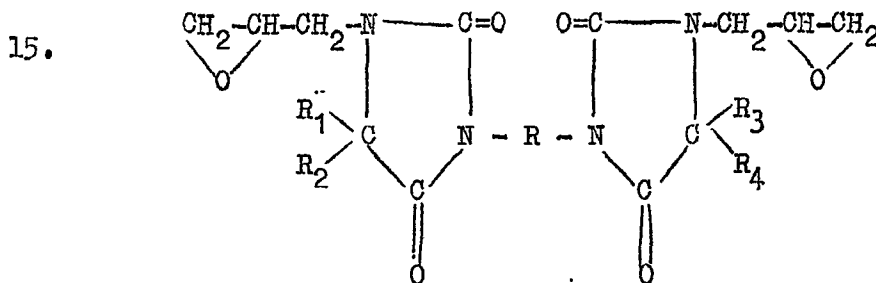
R_1, R_2, R_3 y R_4 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono o bien

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

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo :

- 10. el bis-(3-glicidil-5,5-dimetil-hidantoinil-1)-metano,
- el bis-(3-glicidil-5-metil-5-etil-hidantoinil-1)-metano y
- el bis-(3-glicidil-5-propil-hidantoinil-1)-metano;

- los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula



20.


en la que

R es un radical alifático, cicloalifático o aralifático y

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

R_1 y R_2 o respectivamente

R_3 y R_4 forman juntos un radical tetrametilénico o pentametilénico;

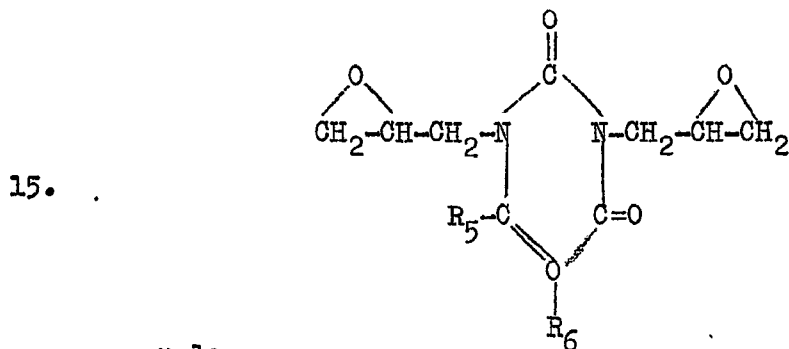
407900⁷ 24 

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo :

- 5. el bis-(1-glicidil-5,5-dimetilhidantoinil-3)-metano,
- el 1,2-bis(1-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-etano,
- el 1,4-bis-(1-glicidil-5,5'-dimetilhidantoinil-3')-butano,
- el 1,6-bis-(1-glicidil-5,5'-dimetilhidantoinil-3')-hexano,
- el 1,12-bis-(1-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-dodecano y

- 10. el éter beta,beta'-bis-(1-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-dietílico;

- los compuestos de N,N'-diglicidílicos de la fórmula



en la que

- 20. R_5 y R_6 independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono;

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo :

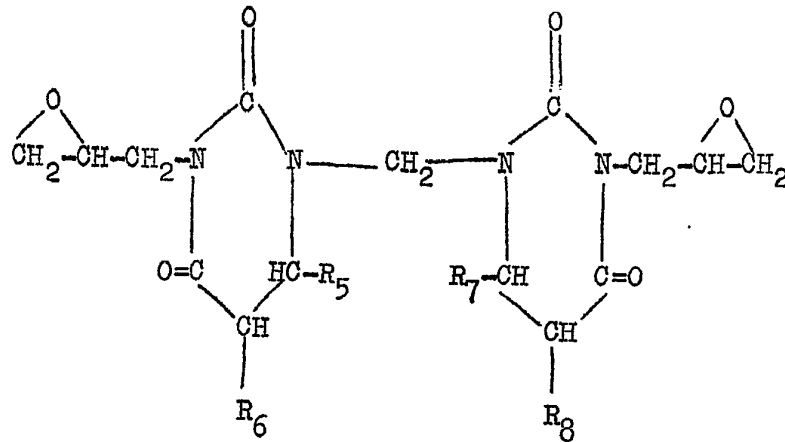
- 25. el 1,3-diglicidil-uracilo,
- el 1,3-diglicidil-6-metil-uracilo y
- el 1,3-diglicidil-5-metil-uracilo;

- y los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula

407900 24 OCT 1972



5.



10.

en la que

R_5 , R_6 , R_7 y R_8 , independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono;

15.

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo,

el 3,3'-diglicidil-1,1'-metilen-bis-(5,6-dihidro-uracilo)

y

20.

el 3,3'-diglicidil-1,1'-metilen-bis-(6-metil-5,6-dihidro-uracilo).

25.

Pero para la preparación de las mezclas endurecibles conformes a este invento pueden emplearse también las otras clases conocidas de compuestos poliepoxídicos o respectivamente de resinas epoxídicas, por ejemplo:

- los éteres diglicidílicos o poliglicidílicos de fenoles polivalentes, como la resorcina, el bis-(p-hidroxifenil)-metano, el 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano (= bisfenol A), el 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dibromofenil)-pro-

407900



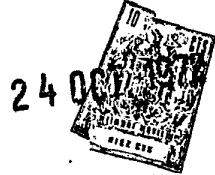
1972

- pano y el 1,1,2,2-tetrakis-(p-hidroxifenil)-etano, o de productos de condensación, obtenidos en condiciones ácidas, de fenoles con formaldehído (como las fenol-novolacas y las cresol-novolacas) y los éteres poliglicídíficos de alcoholes polivalentes (como 1,4-butandiol y 1,6-hexandiol) o polialquilenglicoles (por ejemplo, polipropilenglicoles o polibutilenglicol) ;
- los ésteres poliglicídíficos de ácidos carboxílicos polivalentes (como el ácido adípico, el ácido trimetiladípico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido tetracloroftálico o el ácido trimelítico) o de poliésteres con terminación de grupos carboxílicos; y
 - los derivados N-glicídíficos de aminas aromáticas (como la N,N-diglicidil-anilina, la N,N-diglicidil-toluidina y el N,N,N',N'-tetraglicidil-bis-(p-aminofenil)-metano).

- Para formar los aductos de la fórmula III, dichos poliepóxidos se hacen reaccionar de manera conocida con ácidos policarboxílicos, pero preferentemente con poliésteres provistos de 2 a 3 grupos carboxílicos terminales, para lo cual se procede normalmente a fundirlos conjuntamente en las proporciones cuantitativas necesarias, de modo que, por ejemplo, por 1 equivalente de grupos epoxídicos entren de 0,02 a 0,5, y preferentemente de 0,06 a 0,3, equivalentes de grupos carboxílicos. De ordinario se actúa entonces a temperaturas entre 100 y 200°C, y preferentemente entre 130 y 180° C.

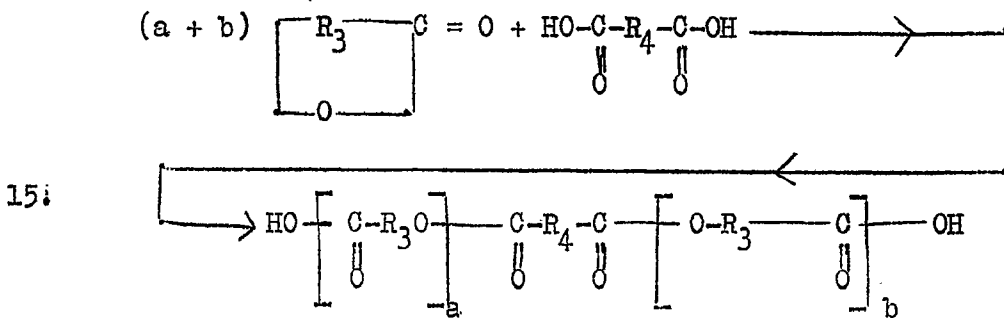
De preferencia se emplean como poliésteres los

407900



ésteres de ácidos dicarboxílicos (en particular, de ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena lineal) y dioles alifáticos, y se prefieren especialmente los poliésteres de esta índole que presentan a lo menos 8 átomos de carbono en el elemento estructural reiterativo y un punto de fusión en el intervalo de temperatura de unos 50 a 140° C.

Asimismo son aptos los poliésteres descritos en la patente francesa 1 559 969, por ejemplo, los poliésteres ácidos obtenibles por adición de (a+b) moles de una lactona a 1 mol de un ácido dicarboxílico alifático, según la ecuación reaccional



donde

20. R_3 significa una cadena alquilénica con 4 átomos de carbono a lo menos, y preferentemente 5 átomos de carbono a lo menos;

R_4 representa un radical de hidrocarburo alifático;

y las cifras

25. a y b están elegidas de modo que el producto de (a+b) y de la suma (átomos de C en R_3) importe a lo menos 50.

En calidad de ácidos dicarboxílicos alifáticos cabe señalar; el ácido adípico, el ácido pimélico, el áci-

407900



do subérico, el ácido acelaico, el ácido sebácico, el ácido nonandicarboxílico, el ácido decandicarboxílico, el ácido undecandicarboxílico, el ácido dodecandicarboxílico, el ácido alilsuccínico, el ácido dodecilsuccínico y el ácido dodecenilsuccínico.

5.

En calidad de dioles alifáticos con 4 átomos de carbono a lo menos, que pueden servir preferentemente para la síntesis de los poliésteres ácidos aquí expuestos, cabe reseñar: el 1,4-butandiol, el 1,5-pentandiol, el neopentilglicol, el 1,6-hexandiol, el 1,7-heptandiol, el 1,8-octandiol, el 1,9-nonandiol, el 1,10-decandiol, el 1,11-undecandiol, el 1,12-dodecandiol, el 1,6-dihidroxi-2,2,4-trimetilhexano y el 1,6-dihidroxi-2,4,4-trimetilhexano.

10.

15.

Cuando se utiliza un ácido dicarboxílico superior (como el ácido adípico o el sebácico) para la síntesis del poliéster ácido puede emplearse también un diol alifático inferior, como, por ejemplo, etilenglicol o 1,3-propandiol. Viceversa, cuando se emplea un diol superior (como el 1,6-hexandiol o el 1,10-decandiol) para la síntesis del poliéster ácido, puede emplearse también un ácido dicarboxílico alifático inferior, como, por ejemplo, el ácido succínico o el ácido glutárico.

20.

25.

Los poliepoxido-polisiloxanos conformes a este invento pueden endurecerse por medio de agentes de endurecimiento epoxídicos ("endurecedores"), para formar cuerpos de moldeo flexibles y resistentes al agua.

En calidad de tales endurecedores entran en cuenta tanto compuestos básicos como ácidos.

Como endurecedores apropiados merecen mencionar

4079002



se, por ejemplo :

- aminas o amidas, como las aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo

5. la etilendiamina,
la monoetanolamina,
la hexametilendiamina,
la trimetilhexametilendiamina,
la dietilentriamina,
10. la trietilentetramina,
la tetraetilenpentamina,
la N,N-dimetilpropilendiamina-1,3,
la N,N-dietilpropilendiamina-1,3,
el bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano,
15. la 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexil-amina ("isoforondiamina");
- las bases Mannich, como
el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;
- la m-fenilendiamina,
20. la p-fenilendiamina,
la bis-(4-aminofenil)-metano,
el bis-(4-aminofenil)-sulfona y
la m-xiliendiamina;
- la N-(2-aminoetil)-piperacina;
25. - los aductos de acrilonitrilo o monoepóxidos
(como óxido de etileno u óxido de propileno)
a polialquilenpoliaminas (como la dietilen-triamina
o la trietilentetramina);
- los aductos a base de poliaminas (como la dietilentria-

407900 24 OCT 1972



mina o la trietilentetramina) en exceso y poliepóxidos,
como

los éteres poliglicidílicos de diometano;

- las cetiminas, por ejemplo a base de acetona o metiletilcetona y bis-(p-aminofenilmetano) ;
- 5. - los aductos de monofenoles o polifenoles y poliaminas;
- las poliamidas, en particular las que proceden de poliaminas alifáticas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina) y ácidos grasos insaturados, dimerizados o trimerizados, como el ácido graso de aceite de linaza dimerizado ("VERSAMID");
- 10. - los polisulfuros polímeros ("THIOKOL");
- la diciandiamida,
- 15. las resinas de anilina y formaldehído;
- los fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano o resinas de fenol-formaldehído;
- el trifluoruro y el tricloruro de boro y sus comple-
- 20. jos con compuestos orgánicos, como los complejos de BF_3 -éster y los complejos de BF_3 -amina (por ejemplo, el complejo de BF_3 -monoetilamina);
- el complejo de acetoacetanilida- BF_2 ;
- 25. - el ácido fosfórico;
- el fosfito de trifenilo;
- los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo el anhídrido ftálico,

407900



- el anhídrido delta⁴-tetrahidroftálico.
- el anhídrido hexahidroftálico,
- el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
- el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
- 5. el anhídrido metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadíc),
- el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
- 10. el anhídrido succínico,
- el anhídrido adípico,
- el anhídrido acelaico,
- el anhídrido sebácico,
- el anhídrido maleico y
- 15. el anhídrido dodecenil-succínico;
- y el dianhídrido piromelítico, el anhídrido trimetílico o las mezclas de dichos anhídridos.

- En el endurecimiento pueden incluirse además aceleradores del endurecimiento; cuando se emplean poliamidas,
- 20. diciandiamida, polisulfuros poliméricos o anhídridos policarboxílicos como endurecedores, se prestan como aceleradores, 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-metilimidazol, la 4-amino-piridina y el fenolato de triammonio;
 - 25. además de los alcoholatos de metal alcalino, como el hexantriolato sódico. En el endurecimiento con aminas, pueden utilizarse para aceleradores, por ejemplo, monofenoles o polifenoles (como fenol o diometano), ácido salicílico o

407900



sulfocianuros.

- La expresión "endurecimiento" significa, en la forma como aquí se usa, la conversión de los poliepóxidos citados antes en productos reticulados, insolubles e infusibles, y ello normalmente con modelación simultánea en cuerpos de moldeo, como cuerpos de fundición, cuerpos de prensa, o laminados y similares, o en "estructuras planas", como estratificaciones, recubrimientos, películas de barniz o adherencias.
- 5.
10. La flexibilidad de estas materias de moldeo puede también variarse a voluntad mezclando el compuesto de di- o poli- epóxido-polisiloxano conformes a este invento con otros compuestos de di- o poli-epóxido. En tal caso se emplean otra vez, para obtener materias de moldeo de alta capacidad eléctrica, y resistentes a las corrientes de fuga,
15. compuestos de di- y/o poli-epóxidos cicloalifáticos que contengan grupos epoxidados en el anillo.
- Según el endurecedor que se elija, el endurecimiento puede efectuarse a la temperatura del ambiente (18 a 25°C) o a temperatura alta (por ejemplo, 50 a 180°C).
20. El endurecimiento puede, si se quiere, efectuarse también en dos etapas, procediendo en primer término a interrumpir prematuramente la reacción de endurecimiento, o sea realizando la primera etapa a temperatura sólo moderadamente elevada, con lo que se obtiene un precondensado endurecible (la llamada "fase B"), todavía fusible y soluble, a base del componente de epóxido y del componente de endurecedor. Tal precondensado puede servir, por ejemplo, para
25. la preparación de "prepregs", masas para prensa o polvos

407900



de sinterización.

- 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
5. contienen los compuestos de poliepóxido-polisiloxano conformes a este invento, eventualmente junto con otros compuestos poliepoxídicos y asimismo con endurecedores para las resinas epoxídicas, como poliaminas o anhídridos policarboxílicos.
 10. Los compuestos de poliepóxido-polisiloxano conformes a 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,
 15. agentes de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, disolventes orgánicos, plastificantes, reguladores de la fluencia, agentes tixotropantes, materias ignífugas y desmoldeadores.
- En calidad de agentes extensores, agentes de refuerzo,
20. 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, las fibras de amianto, las fibras textiles naturales y sintéticas,
 25. como las fibras de poliéster, las de poliamida y las de poliacrilonitrilo; el polvo de polietileno y el polvo de polipropileno; el cuarzo en polvo; los silicatos minerales, como la mica, el amianto en polvo y el esquisto en polvo; el caolín, el trióxido de aluminio, la creta en pol-



4079002

vo, el yeso, el trióxido de antimonio, la bentona, el aerogel de ácido silíceo (A"EROSIL"), el litopón, el espato pesado, el dióxido de titanio, el hollín, el grafito, los colores de óxido (como el óxido de hierro) o el polvo metálico (como el polvo de aluminio o de hierro).

5.

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 metiletilcetona, el alcohol diacetónico y los éteres monometilético, monoetílico y monobutílico de etilenglicol.

10.

En calidad de plastificantes, para la modificación de las mezclas endurecibles pueden introducirse, por ejemplo, el ftalato de dibutilo; de dioctilo o de dinonilo, el fosfato de tricresilo, el fosfato de trixileno y así mismo los polipropilenglicoles.

15.

En calidad de reguladores de la fluencia ("flow control agents") en la utilización de las mezclas endurecibles, especialmente para la protección de las superficies, pueden añadirse, por ejemplo siliconas, acetobutirato de celulosa, polivinilbutiral, ceras, estearatos, etc. (que en parte hallan también empleo como desmoldeadores).

20.

Especialmente para el uso en el campo de los barnices, los compuestos poliepoxídicos de este invento pueden además esterificarse 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.

25.

407900



La preparación de las mezclas endurecibles de este invento puede efectuarse de la manera ordinaria valiéndose de equipos mezcladores conocidos (agitadores, amasadores, calandrias, etc.).

5. Las mezclas endurecibles de resina poliepoxídica conformes a este invento hallan aplicación sobre todo en los campos de la protección de las superficies, de la electro-técnica, de los procedimientos de laminación y de la edificación. Se las puede emplear en formulación acomodada en cada caso a la finalidad especial de empleo, sin rellenos o con rellenos, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como pinturas, barnices, masas para prensa, polvos de sinterización, resinas de inmersión, resinas de colada, formulaciones para fundición inyectada, resinas de impregnación, aglutinantes y adhesivos, resinas para herramientas, resinas de laminación, masas para guarniciones, masas para espatular, masas para el revestimiento del suelo y aglomerantes para los agregados minerales.
- 10.
- 15.

Para la determinación de las propiedades mecánicas y eléctricas de las mezclas endurecibles que se describen en los ejemplos que siguen, se prepararon placas de 92 x 41 x 12 mm destinadas a los ensayos de la resistencia a la flexión por impacto y la absorción de agua.

20.

Las probetas (60 x 10 x 4 mm) para determinar la absorción de agua y para ensayar la flexión y la flexión por impacto (VSM⁺ 77103 y VSM⁺ 77105) se hicieron de dichas placas.

25.

Para determinar la estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN⁺⁺ 53458) se colaron en cada caso

407900

24



probetas que medían 120 x 15 x 10 milímetros.

+ VSM = Verein Schweizerischer Maschinenindustrieller

++ DIN = Deutsche Industrie Norm

Ejemplo 1

5. Se mezclan 100 partes en peso de un aducto (preparado por reacción de 3300 g de un poliéster ácido a base de 11 moles de ácido sebácico y 10 moles de hexandiol, de un peso de equivalentes de ácido de 1530, con 794 g de 3-(3',4'-epoxiciclohexil)8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro(5.5)undecano, de un contenido de epóxido de 6,8 equivalentes/kg, lo que corresponde a una relación de 1 equivalente de ácido carboxílico del poliéster por 2,5 equivalentes de epóxido, durante 3 horas a 140°C, bajo atmósfera de nitrógeno) de un contenido de epóxido de 0,83 equivalentes epoxídicos por
10. kg con 20 partes en peso de un metil-fenil-polisiloxano de peso molecular medio 750, que contiene 15% de grupos de metoxilo reactivos. Este producto se expende en el comercio con la designación Z-6188 (producto de la firma Dow-Corning). Añadiendo 0,1 parte en peso de cloruro de tetrametilamonio, como catalizador, se remueve esta mezcla durante 4 horas a 140°C, al mismo tiempo que se excluye el metanol por destilación, y luego se la mantiene en vacío de 20 Torr y a 90°C durante unos 30 minutos todavía.
15. Se obtiene una resina sólida a la temperatura del ambiente, con un contenido de epóxido de 0,65 equivalentes epoxídicos por kg.
- 20.
- 25.

Ejemplo 2

100 partes en peso de un aducto (preparado por reacción de 3300 g de un poliéster ácido a base de 11 mo-

407900



- les de ácido sebáico y 10 moles de hexandiol, de un peso de equivalentes de ácido de 1530, con 794 g de 3-(3',4'-epoxi-ciclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro(5.5)undecano, de un contenido de epóxido de 6,8 equivalentes epoxídicos por kg.
5. lo que corresponde a una relación de 1 equivalente de ácido carboxílico del poliéster por 2,5 equivalentes de epóxido, durante 3 horas a 140°C y bajo atmósfera de nitrógeno) de un contenido de epóxido de 0,83 equivalentes epoxídicos por kg se mezclan con 30 partes en peso de un metilfenilpolisiloxano de peso molecular medio 1200, que contiene 11% de grupos de metoxilo reactivos. Este producto se expende en el comercio con la designación "Rhodorsil 6349" (producto de la firma Rhone-Poulenc). Con adición de 0,1 parte en peso de cloruro de tetrametilamonio como catalizador, se
10. mantiene esta mezcla durante 4 horas a 140°C, removiendo y al mismo tiempo excluyendo el metanol por destilación, y luego durante unos 30 minutos todavía en vacío de 20 Torr y a 90°C.
15. Se obtiene una resina sólida a la temperatura del ambiente, con un contenido de epóxido de 0,62 equivalentes epoxídicos por kg.
- 20.

Ejemplo 3

- 100 partes en peso de un aducto (preparado mediante reacción de 1080 g de un poliéster ácido a base de 11 moles de ácido sebáico y 10 moles de neopentilglicol, de una equivalencia de ácido de 1080, con 390 g de 3-(3',4'-epoxi-ciclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro(5.5)undecano, de un contenido de epóxido de 6,4 equivalentes epoxídicos por kg. y 2,94 g de una solución al 6% de metilato sódico
- 25.

407900



en hexantriol, durante 3 horas, a 140°C y bajo atmósfera de nitrógeno) de un contenido de epóxido de 0,84 equivalentes epoxídicos por kg se mezclan con 20 partes en peso de un metilfenilpolisiloxano de peso molecular medio 750, que

- 5. contiene 15% de grupos de metoxilo reactivos. Este producto se expende en el comercio con la designación Z-6188 (producto de la firma Dow-Corning). Añadiendo 0,1 parte en peso de cloruro de tetrametilamonio como catalizador, se hace reaccionar esta mezcla durante 4 horas a 140°C, con removimiento,
- 10. destilación simultánea del metanol y paso de nitrógeno. Luego se mantiene la mezcla por unos 30 minutos todavía en vacío de 20 Torr y a 90°C.

Se obtiene una resina muy viscosa a la temperatura del ambiente, con un contenido de epóxido de 0,7 equivalentes epoxídicos por kg.

15.

EJEMPLOS DE EMPLEO

- 1) 100 partes en peso de la resina descrita en el Ejemplo de preparación 1 se mezclan con 10 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico y 1 parte en peso de una solución de 0,82 partes de sodio en 100 partes de 2,4-dioxi-3-metilolpentano, a 120°C. Se vierte la mezcla en un molde de aluminio calentado a 120°C y se la endurece a esta temperatura durante 16 horas. Los cuerpos de colada obtenidos tienen las propiedades siguientes :
- 20.

25.	Resistencia a la tracción (kp/mm ²) :	0,5
	Alargamiento en la rotura (%) :	200
	Absorción de agua después de 20 días	
	a la temperatura del ambiente (%) :	0,6

407900



24 OCT 1972

Absorción de agua después de 1 hora

a 100° C (%)

0,7

5. Para la comparación, se mezclan a 120°C 100 partes en peso del aducto descrito en el Ejemplo de preparación 1, todavía no hecho reaccionar con el metil-fenilsiloxano, con 12 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico y 3 partes en peso de una solución de 0,82 partes de sodio en 100 partes de 2,4-dioxi-3-metilolpentano y se vierte la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120°C. El endurecimiento se efectúa a esta temperatura durante 15 horas. Los cuerpos de colada resultantes tienen las propiedades siguientes :

Resistencia a la tracción (kp/mm²) 1,5

Alargamiento en la rotura (%) : 200

15. Absorción de agua después de 20 días

a la temperatura del ambiente (%) : 2,0

Absorción de agua después de 1 hora a

100° C (%) : 1,1

- 2) Se mezclan a 120° C 100 partes en peso de la resina descrita en el Ejemplo de preparación 2 con 10 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico y 1 parte en peso de una solución de 0,82 partes de sodio en 100 partes de 2,4-dioxi-3-metilpentano. Se vierte la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120°C y se la endurece a esta temperatura durante 16 horas. Los cuerpos de colada resultantes tienen las propiedades siguientes :

Resistencia a la tracción (kp/mm²) : 0,5

Alargamiento en la rotura (%) : 160

Absorción de agua después de 20 días a

407900 24 OCT 1972



la temperatura del ambiente (%) : 0,55

Absorción de agua después de 1 hora a

100°C (%) : 0,52

5. 3) Se mezclan a 120°C 100 partes en peso de la resina descrita en el Ejemplo de preparación 3 con 10 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico y 1 parte en peso de una solución de 0,82 partes de sodio en 100 partes de 2,4-dioxi-3-metiolpentano. Se vierte la mezcla en un molde de aluminio caldeado a 120°C y se endurece a esta temperatura durante 16 horas. Los cuerpos de colada resultantes tienen las propiedades siguientes :

Resistencia a la tracción (kp/mm²) : 0,12

Alargamiento en la rotura (%) : 110

Absorción de agua después de 20 días a

15. la temperatura del ambiente (%) : 0,65

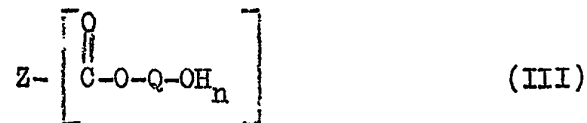
Absorción de agua después de 1 hora a

100°C (%) : 0,72

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 15486/71 del 25 de octubre de 1971.

25. 1.- Procedimiento para la preparación de nuevos poliepóxido-polisiloxanos, caracterizado en que un aducto preparado a base de un poliepóxido y un ácido policarboxílico o un poliéster ácido, de la fórmula



407900 24 OCT 1972



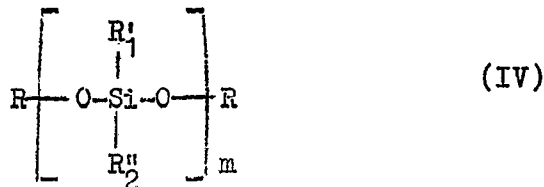
en la que

Z significa un radical n-valente de un ácido policarboxílico o de un poliéster ácido;

5. Q significa un grupo alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático con contenido epoxídico, al que ambos átomos de oxígeno, de una parte del grupo de éster y de otra parte del grupo de hidroxilo, están unidos en posición vecina uno de otro; y

n significa 2 ó 3,

20. se mezcla, en cantidades más o menos estequiométricas, con un polisiloxano de la fórmula IV



15.

en la que

R significa un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

20. R'₁ y R''₂, independientemente uno de otro, significan un grupo de alquilo, alquenido, aralquilo, arilo, cicloalquilo, alcoxilo o ariloxilo;

y

m significa un número mayor que 1,

25. y se esterifica o transesterifica la mezcla a temperatura de 50 a 200°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que n en la fórmula III significa el número 2.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,



407900 24001872



caracterizado en que Z en la fórmula III significa el radical de un poliéster a base de un ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático y un diol y n representa el número 2.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que Z representa el radical de un poliéster alifático con 8 átomos de carbono a lo menos en el elemento estructural reiterativo y que presenta un punto de fusión de 50 a 140°C.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que Z significa el radical de un poliéster a base de x moles de un ácido dicarboxílico y $(x-1)$ moles de un diol, donde x representa un número por valor de 2 a 50.

15. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que R'_1 y R''_2 , en la fórmula IV, independientemente uno de otro significan un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de aralquilo con 7 a 10 átomos de carbono, un grupo de fenilo, un grupo de fenoxilo o un grupo de ciclohexilo.

20. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que m en la fórmula IV significa un número por valor de 2 a 30, y preferentemente de 6 a 15.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse polisiloxanos de la fórmula IV que contienen a lo menos 2 y a lo sumo 4 grupos reactivos de hidroxilo y/o alcoxilo por molécula.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse aductos de la



40790024 OCT 1972



fórmula III que contienen como Q el radical, provisto de un grupo epoxídico, de un alcohol epoxídico cicloalifático.

5. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que Q significa el radical de un 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-8,9-dihidroxi-2,4-dioxaspiro(5.5)undecano.

10. 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado en que la reacción de esterificación o transesterificación se realiza en presencia de un catalizador.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por emplearse, en calidad de catalizador, catalizadores de acción básica o neutra.

15. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por emplearse, en calidad de catalizador, sales amónicas cuaternarias, sales titánicas de ácido orgánico, haluros de aluminio o haluros de boro.

20. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por emplearse, en calidad de catalizador, el cloruro de tetrametilamonio.

25. 15.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores que, en su variante para la formación de mezclas endurecibles aptas para preparar cuerpos moldeados o revestimientos, se caracteriza por incorporar agentes endurecedores como poliaminas o anhídridos policarboxílicos al producto de la reacción formadora de poliepóxido-polisiloxanos.

16.- Procedimiento para la preparación de nuevos poliepóxido-polisiloxanos.

407900 24 OCT 1972




Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 42 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Octubre de 1972.

5.

p.a. JAIME ISERN

p.p.


Firmado: JOSE F. NIETO

MLA.

