

CASE 3-7955⁺

Int. Cl.²: C07D

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES ENDURECIBLES DE RESINA EPOXIDICA", a favor de la firma, CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

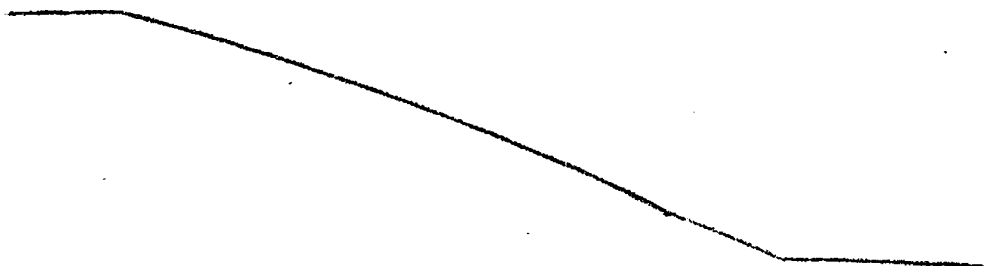
Este invento se refiere a mezclas endurecibles de resina epoxídica a base de compuestos de N,N'-diglicidilo heterocíclicos, a un procedimiento para su preparación y a su empleo.

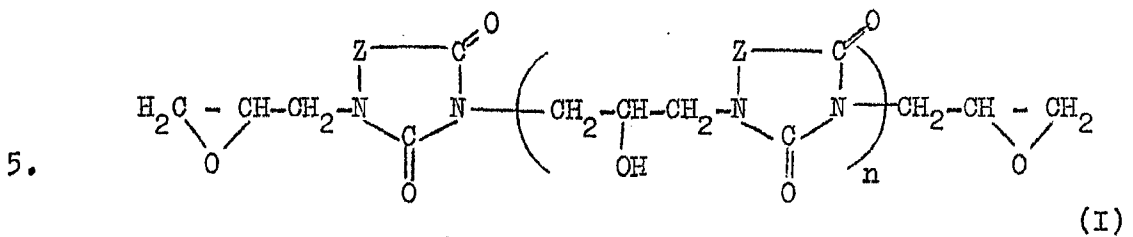
5. Se sabe que mediante reacción de epihalo-
hidrina con ureidos cíclicos (como la hidantoína o el
ácido parabánico) pueden prepararse los respectivos
compuestos de N,N'-diglicidilo. Tales compuestos se
obtienen, según el procedimiento descrito en la paten-
10. te británica nº 1 148 570, empleando por equivalente de
grupo NH del ureido cíclico un gran exceso molar de
epihalohidrina.

- Los compuestos de N,N'-diglicidilo preparados de este modo que contienen una vez el anillo heterocíclico constituyen por cierto valiosas resinas epoxídicas, que pueden elaborarse para formar cuerpos moldeados y revestimientos de buenas propiedades mecánicas; pero para muchas aplicaciones técnicas estas resinas presentan también algunos inconvenientes. A causa de la exotermia relativamente grande que aparece en la gelificación de estas resinas, pueden producirse con facilidad daños para los substratos u objetos que se revisten. También la formación de rechupe que aparece durante el endurecimiento de la resina conduce fácilmente a deterioros o dislocaciones de la parte que se ha de envolver y la preparación de cuerpos moldeados de gran volumen que carezcan de poros y grietas suele resultar difícil.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se ha descubierto ahora que estos inconvenientes se reducen en gran parte sí, en lugar de los conocidos compuestos N,N'-diglicídílicos de ureidos cíclicos, se emplean determinadas mezclas de resina epoxídica que, además de los compuestos N,N'-diglicídílicos conocidos, contienen una proporción mayor de compuestos N,N'-diglicídílicos de peso molecular alto de derivados de ureidos cíclicos.
- 20.

- Objeto de esta solicitud son por lo tanto mezclas de resina epoxídica de compuestos de N,N'-diglicidilo heterocíclicos de la fórmula I
- 25.





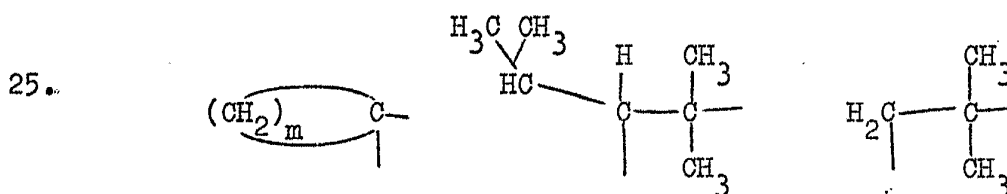
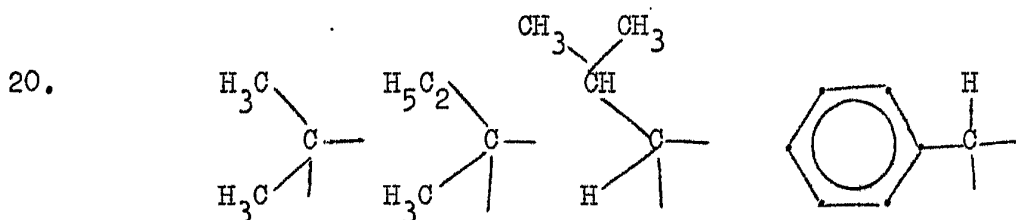
en la que

- Z significa un grupo metilénico o etilénico
 insustituído o sustituido y
- n significa números por valor de 0 a 12 aproxima-
 damente, y preferentemente de 0 a 7,

mezclas en las que la proporción de compuesto con $n = 0$
 es menor del 50% molar, y preferentemente menor del 30%

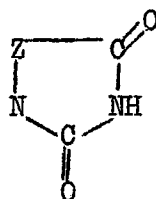
15. molar.

En la fórmula I el símbolo Z significa de pre-
 ferencia uno de los grupos siguientes:



Las mezclas de resina epoxídica se preparan según este invento haciendo reaccionar 1 mol de un ureido cíclico de la fórmula II

5.



(II)

10.

en la que

Z tiene el mismo significado que en la fórmula I,

con 1,2 a 3,0 moles de epihalohidrina (de preferencia, 1,5 a 2,0 moles de epihalohidrina), en presencia de un catalizador, y tratando con agentes desdobladores de haluro de hidrógeno el producto resultante provisto de grupos halohidrínicos.

15.

20.

En calidad de epihalohidrina se emplea preferentemente la epiclorohidrina. Pero también pueden emplearse con ventaja la epibromohidrina o la beta-metilepiclorohidrina.

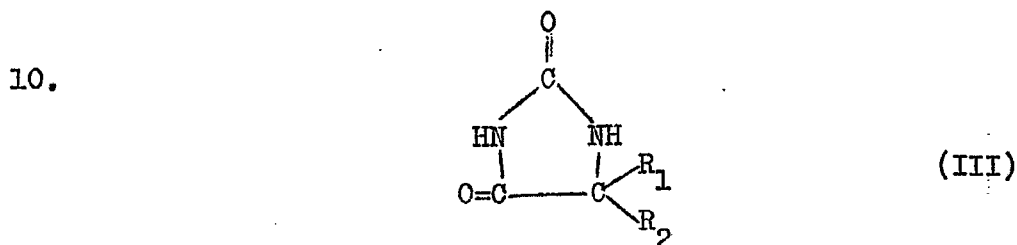
25.

En calidad de catalizador para la reacción de la epihalohidrina con el ureido cíclico son aptas sobre todo las aminas terciarias, como la trietilamina, la tri-n-propilamina, la bencildimetilamina, la N,N'-dimetilanilina y la trietanolamina; las bases amónicas cuaternarias, como el hidróxido de benciltrimetilamonio; las sales amónicas cuaternarias, como el cloruro de tetrametilamonio,

- 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 también
5. 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
10. de amida de ácido. En calidad de catalizadores pueden actuar también las impurezas básicas que pueden hallarse en las formas comerciales técnicas de los compuestos de partida. En tales casos no hay necesidad de añadir un catalizador especial.
15. La reacción de la epihalogenhidrina con el compuesto de la fórmula II se efectúa por lo regular a temperatura elevada (por ejemplo, 60 a 200°C). De preferencia la temperatura de reacción es de 70 a 150°C.
- En calidad de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno se emplean por lo general en este procedimiento álcalis fuertes, como el hidróxido sódico anhidro o la lejía concentrada de sosa cáustica; pero también
20. pueden hallar empleo otros reactivos alcalinos, como el hidróxido de potasio, el hidróxido de bario, el hidróxido de calcio, el carbonato sódico o el carbonato potásico.
25. Los ureidos cíclicos empleados como materiales de partida de la fórmula II son principalmente la hidantoína, los derivados de hidantoína, el dihidrouracilo y los derivados de dihidrouracilo.

- La reacción de la epíclorohidrina con un compuesto de la fórmula II puede realizarse también en presencia de disolventes. Sin embargo, éstos pueden añadirse asimismo en una fase ulterior de la reacción; por ejemplo, antes o después de la deshidrohalogenación o durante ella.

La hidantoína y sus derivados preferidos corresponden a la fórmula general



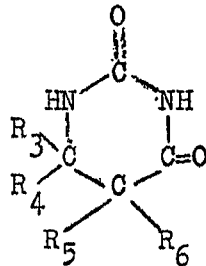
15. en la que
 R_1 y R_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono
o bien
20. R_1 y R_2 , juntos, forman un radical tetrametilénico o pentametilénico.

Merecen mención:

- la hidantoína,
la 5-metil-hidantoína,
la 5-metil-5-etilhidantoína,
25. la 5-n-propil-hidantoína,
la 5-isopropil-hidantoína,
la 1,3-diaza-spiro(4.5)-decan-2,4-diona,
la 1,3-diaza-spiro(4.4)-nonan-2,4-diona
y de preferencia
la 5,5-dimetil-hidantoína.

El dihidrouracilo (= 2,4-dioxo-hexahidropirimidina) y sus derivados preferidos corresponden a la fórmula general

5.



10.

en la que

R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico y

15.

R_5 y R_6 significan ambos cada uno un átomo de hidrógeno o grupos alquílicos iguales o diferentes, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono.

20.

De preferencia, en la fórmula anterior R_3 significa un átomo de hidrógeno, R_4 significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior y R_5 y R_6 significan grupos de metilo:

Cabe citar:

25.

el 5,6-dihidrouracilo,
el 5,5-dimetil-5,6-dihidrouracilo (2,4-dioxo-5,5-dimetilhexahidropirimidina) y
el 5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo (2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropilhexahidropirimidina).

Las mezclas de resina epoxídica de compuestos de N,N'-diglicidilo heterocíclicos de la fórmula I preparadas según este invento son normalmente resinas límpidas,

incoloras hasta débilmente parduscas, de viscosidad mediana hasta alta a la temperatura del ambiente y que no cristalizan.

- Estas mezclas de resina epoxídica reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos poliepoxídicos y por lo tanto se pueden reticular o endurecer mediante la adición de tales endurecedores, de manera análoga a la de otros compuestos epoxídicos polifuncionales y resinas epoxídicas polifuncionales. De preferencia se emplean para el endurecimiento de las mezclas de resina epoxídica ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo:
- 5. el anhídrido ftálico,
 - 10. el anhídrido delta⁴-tetrahidroftálico,
 - 15. el anhídrido hexahidroftálico,
 - el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
 - el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
 - el anhídrido metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic),
 - 20. el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
 - el anhídrido succínico,
 - el anhídrido adípico,
 - el anhídrido acelaico,
 - 25. el anhídrido sebácico,
 - el anhídrido maleico,
 - el anhídrido dodecenil-succínico
- y el dianhídrido piromelítico o las mezclas de dichos anhídridos.

En el endurecimiento pueden incluirse además aceleradores del endurecimiento. En el endurecimiento por medio de anhídridos policarboxílicos 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-metil-imidazol, la 4-amino-piridina y el fenolato de trietilamonio; además de los alcoholes de metal alcalino, como el hexantriolato sódico.

5.

10.

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 estratificaciones, recubrimientos, películas de barniz o adherencias.

15.

20.

El endurecimiento se realiza por lo general a temperatura elevada y, según la elección del endurecedor, a temperaturas de 50 a 180°C. Si se quiere, el endurecimiento puede realizarse también en dos etapas, para lo cual se procede en primer término a interrumpir prematuramente la reacción de endurecimiento o bien se realiza la primera etapa a temperatura sólo moderadamente elevada, con lo cual se obtiene un precondensado endurecible (la llamada "fase B"), todavía fusible y soluble, a base del componente de resina epoxídica y del componente endurecedor. Tal precondensado puede servir, por ejemplo, para la preparación de "prepregs", masas para prensa o polvos de sinterización.

25.

Objeto de este invento son también, por lo tanto, mezclas endurecibles aptas para la preparación de cuerpos moldeados, revestimientos, recubrimientos, películas de barniz o adherencias y que contienen las

5. mezclas de resina epoxídica preparadas según este invento junto con endurecedores para las resinas epoxídicas, de preferencia ácido policarboxílico o anhídridos de éste.

10. Las mezclas de resina epoxídica preparadas según este invento o sus combinaciones con endurecedores de las resinas epoxídicas pueden además tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de modificación usuales, como agentes extensores, de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, disolventes orgánicos, plastificantes, reguladores de la fluencia,
15. tixotropantes, materias ignífugas o desmoldeadores.

- Especialmente para el uso en el campo de los barnices, los compuestos poliepoxídicos de este invento pueden asimismo estar esterificados parcialmente, de manera conocida, con ácidos carboxílicos, como en particular
20. ácidos grasos insaturados superiores. También es posible añadir a tales formulaciones de resina para barnices otras resinas sintéticas endurecibles; por ejemplo, fenoplastos o aminoplastos.

25. Estas mezclas endurecibles sirven particularmente como resinas para colada, resinas para electrotecnia, resinas para barnices y resinas para la preparación de masas de prensa.

En los ejemplos que siguen, las partes signifi-

can partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

Para la determinación de las propiedades mecánicas 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, el doblamiento, la resistencia a la flexión por impacto y la absorción de agua. 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.

5.

10.

Para determinar la estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN⁺⁺ 53458) se colaron en cada caso probetas que medían 120 x 15 x 10 milímetros.

+ VSM = Vercin Schweizerischer Maschinenindustrieller

15.

++ DIN = Deutsche Industrie Norm

EJEMPLOS DE PREPARACION

Ejemplo 1

20. Agitando, se calienta a 70°C una mezcla de 768 g de 5,5-dimetilhidantoina (6 moles), 925 g de epíclorohidrina (10 moles) y 10 g de solución acuosa de cloruro de tetrametilamonio al 50%. Surge así una reacción fuertemente exotérmica, y el baño calefactor es reemplazado por un baño refrigerador de -10°C. La temperatura sube luego hasta 148°C y la suspensión se convierte al mismo tiempo en una fusión límpida. Cuando ha remitido la exotermia, se agita por 30 minutos todavía a 90°C y luego se instilan, a 60-70°C y con presión reducida (80-100 Torr), en el curso de 135 minutos, 704

25.

- g de lejía de sosa cáustica al 50% (8,8 moles), mientras se agita intensamente y se elimina de la preparación aceotrópicamente y en continuo el agua que se halla en la mezcla reaccional y se la desecha. Hacia el final, la mezcla se vuelve bastante viscosa. Después de la instilación de la lejía, se añaden 500 cc de epíclorohidrina y se sigue excluyendo agua hasta que en total se han separado 491 cc de agua. Se enfría entonces la preparación hasta 40°C, se la diluye con 2,5 litros de cloroformo y se la enfría hasta la temperatura del ambiente. La sal común que se ha originado durante la reacción se excluye filtrando por succión. Para eliminar los residuos de la sal común y de la lejía, se lava la solución dos veces con 250 cc y se la concentra en el evaporador giratorio, a 50-60°C y en vacío de chorro de agua. Luego se agregan 100 cc de agua, para excluir de la mezcla por destilación aceotrópica los vestigios de epíclorohidrina, y se repite esta operación con 100 cc de tolueno. Seguidamente se seca la resina epoxídica a 65°C/0,2 Torr hasta constancia del peso. Se obtienen 1 088 g de una resina epoxídica viscosa, con 4,39 equivalentes de epóxido por kg. Del cromatograma de permeación del gel puede concluirse que la distribución molar para la mezcla de resina epoxídica de la fórmula I es la siguiente:

25.

$n=0: \sim 22\%$, $n=1: \sim 22\%$, $n=2: \sim 16\%$, $n=3: \sim 12\%$,

$n > 3: \sim 28\%$.

Ejemplo 2

Se calientan a 60°C 768 g de 5,5-dimetilhidantoína (6 moles) junto con 462,5 g de epíclorohidrina (5 moles) y 10 g de cloruro de tetrametilamonio acuoso al 50%.

5. Surge inmediatamente reacción exotérmica y se reemplaza el baño calefactor por un baño de agua helada. La temperatura sube luego hasta 90°C. En la fusión de la mezcla reaccional se instilan en el curso de 15 minutos 462,5 g de epíclorohidrina (5 moles) y a continuación se agita por
10. 30 minutos todavía a 85-90°C. Luego se deshidrohalogena como en el Ejemplo 1 con 600 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 1. Se obtienen 1 148 g de una resina viscosa, casi incolora, que presenta 5,0 equivalentes de epóxido por kg. El contenido total de cloro es de 0,7%.
- 15.

Del cromatograma de permeación del gel puede concluirse que la distribución molar para la mezcla de resina epoxídica de la fórmula I que se ha originado es la siguiente: $n=0: \sim 45\%$, $n=1: \sim 24\%$, $n=2: \sim 15\%$, $n=3: \sim 7,5\%$,

20. $n \geq 3: \sim 5\%$.

Ejemplo 3

Se utiliza como recipiente para la reacción un matraz de sulfonación de 2,5 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro, dos embudos de goteo de

25. 250 cc y una columna de fraccionamiento de 30 cm de longitud, llena de anillos Raschig. La columna de fraccionamiento lleva un deflegmador con termómetro de cabeza y suplemento aplicado.

Se depositan en el recipiente de reacción

- 309 g (3,34 moles) de epíclorohidrina, 336 g (2,0 moles) de 5,5-pentametilenhidantoína (= 1,3-diazaspiro-[4,5]-decan-2,4-diona), 750 cc de dioxano y 3,3 g de una solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio y se
5. calienta el contenido. La mezcla reaccional, al principio apenas removible, se vuelve agitable a 105°C, y a la temperatura interna de unos 115°C, que entonces es mantenida constante, aparece reflujo. Luego se inicia la adición a gotas de 235 g (2,93 moles) de una lejía acuosa
10. de sosa cáustica al 50%, con destilación simultánea e igualmente rápida de dioxano y de agua de reacción, lo que requiere 160 minutos. Cuando al cabo de unos 120 minutos se han instilado alrededor de 180 g de lejía acuosa de sosa cáustica y existen alrededor de 340 cc de destilado,
15. se inicia la instilación de un total de 300 cc de dioxano por el segundo embudo de goteo, para mantener agitable la mezcla reaccional. Durante 40 minutos se instilan a continuación simultáneamente lejía de sosa cáustica y dioxano. La adición del dioxano debe estar
20. concluída al cabo de unos 75 minutos del final de la adición de lejía de sosa cáustica. La temperatura de destilación en la cabeza deflogmadora es entonces de unos 89°C, mientras que la temperatura de la mezcla reaccional oscila entre 89 y 108°C. Terminada la adición de
25. dioxano, se prosigue la destilación hasta que existen en total 880 cc de destilado.

Se instilan entonces en la mezcla reaccional 500 cc de epíclorohidrina en el curso de 30 minutos y se prosigue la destilación a 140°C de temperatura del baño.

- Cuando existen alrededor de 1 000 cc de destilado, se interrumpe la reacción, se filtra la mezcla en caliente, se lava el residuo del filtro con 100 cc de epíclorohidrina y se lavan las soluciones epíclorohidrínicas con agua. Las fases orgánicas se hacen anhidras secándolas con sulfato sódico y se concentran bajo presión reducida en el evaporador giratorio. Se obtienen 469 g de una mezcla de resina epoxídica con un contenido de epóxido de 1,1 equivalentes por kg.
- 5.
10. El producto resultante muestra un promedio de los pesos moleculares de $\bar{M}_n \sim 1250$, mientras que el promedio ponderal del peso molar es de $\bar{M}_w \sim 2096$.
- El índice n de la fórmula I es por término medio para este producto = 4,5.
15. La separación por cromatografía del gel demuestra que para 49% en peso del producto n es > 6 y para 19% en peso es > 12 .
- Ejemplo 4
20. En el curso de 4 horas y agitando se calientan despacio a 150°C de temperatura interna 274,8 g (1,5 moles) de 5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo, 185 g de epíclorohidrina (2,0 moles) y 2,5 g de cloruro de tetrametilamonio. Se deja reaccionar la mezcla a dicha temperatura por 3 horas todavía y a continuación se añaden
25. 350 cc de tolueno y en el curso de 125 minutos y a 60°C de temperatura interna (temperatura del baño; 150°C) se instilan 176 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%, con destilación aceotrópica en circuito y vacío de 100 a 150 Torr. A los 5 minutos del final de la instilación

- se introducen 200 cc de epíclorohidrina, se deja proseguir la reacción por 20 minutos todavía, se añaden 100 cc más de epíclorohidrina y a continuación se filtra la mezcla reaccional turbia para excluir la sal común. El
5. filtrado turbio se diluye con 500 cc de cloroformo y se sacude en el embudo separador con 100 cc de solución acuosa al 10% de NaH_2PO_4 . Se separan las dos fases y la fase orgánica se lava por tres veces con 100 cc de agua cada vez. Después de decantar la parte acuosa,
10. se concentra la fase orgánica en el evaporador giratorio con vacío de chorro de agua. Para eliminar los residuos del disolvente, se seca el producto durante 30 minutos a 160°C y 10^{-1} Torr, Se obtienen 386 g de una resina límpida, frágil y de color pardo, con un contenido de epóxido de 1,22 equivalentes epoxídicos por kg. El punto de reblandecimiento (según Kofler) es de 102°C .

De la determinación del peso molecular por separación cromatográfica del gel resultan los índices siguientes: $\bar{M}_n \sim 1058$, $\bar{M}_w \sim 2097$.

20. 42 % en peso del producto presenta un índice $n_D > 6$ y 19 % en peso del producto presenta un índice $n_D > 12$.

Ejemplo 5

- Se calienta a 70°C una mezcla de 140 g de 5-metil-5-etilhidantoína (1,0 mol), 154,5 g de epíclorohidrina (1,67 moles) y 1,67 g de cloruro de tetrametilamnio, con lo cual aparece una intensa reacción exotérmica, que es limitada a la temperatura interna de 142°C mediante refrigeración con agua helada. Se deja continuar la reacción a $90-130^\circ\text{C}$ por 30 minutos todavía, se añaden
- 25.

- luego 300 cc de tolueno y instilan en la solución límpida 117,6 g de solución acuosa de sosa cáustica al 50%, con destilación azeotrópica en circuito y en vacío de 100-150 torr, a 60°C. Al cabo de dos horas de instilación la mezcla se vuelve viscosa y se le añaden 83,3 g de epíclorohidrina. La mezcla queda así otra vez bien removible y la lejía de sosa cáustica queda instilada en 1,37 minutos. Se deja proseguir la reacción por 30 minutos más, se agregan 200 cc de epíclorohidrina y se filtra. El filtrado turbio se diluye con 200 cc de cloroformo y se elabora de manera análoga a la del Ejemplo 4.

5. Se obtienen 193 g de una resina límpida, amarillenta, algo pegajosa y cuyo contenido de epóxido es de 3,54 equivalentes epoxídicos por kg. La resina contiene 0,13 % de cloro.

La separación del producto por cromatografía de gel da los valores siguientes: $\bar{M}_n \sim 592$, $\bar{M}_w \sim 956$.

15. 15 % en peso del producto presenta un índice $n_D^{20} > 6$ y 2,3 % en peso del producto presenta un índice de $n_D^{20} > 12$.

EJEMPLOS DE EMPLEO

Ejemplo 1

25. Se agitan a 80°C 100 g de la mezcla de resina epoxídica obtenida según el Ejemplo de Preparación 2, con un contenido de epóxido de 5,0 equivalentes por kg, junto con 73 g de anhídrido hexahidroftálico y 0,2 g de 1-metilimidazol, para formar una fusión homogénea;

se evacua y se vierte la fusión en moldes de aluminio de 4 mm de espesor de pared, caldoados previamente a 80° C. El endurecimiento se realiza en 2 horas a 80° C, 2 horas a 120° C y 12 horas a 150° C. Se obtienen cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

5. Estabilidad de la forma DIN⁺ 53461) = 118 - 120° C
Absorción de agua (4 días a 20° C) = 0,47 %
Resistencia a la flexión por impacto
(VSM⁺⁺ 77105) = 12-13 cmkp./cm²
10. Resistencia a la flexión (VSM 77103) = 12-13 kp/mm²

*)

DIN = Deutsche Industrie-Norm

+.+) VSM = Verein Schweiserischer Maschinenindustrieller

Ejemplo II

15. Se mezclan bien a 100° C 100 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 1, con un contenido de epóxido de 4,39 equivalentes por kg, junto con 65 partes de anhídrido hexahidroftálico. Luego se endurece la mezcla en un molde de aluminio, durante 4 horas a 100° C y 14 horas a 140° C. El cuerpo moldeado
20. resultante tiene las propiedades siguientes:

- Resistencia a la flexión (VSM 77103) = 15,5 kp/mm²
Doblamiento (VSM 77103) = 5,5 mm
Resistencia a la flexión por impacto
(VSM 77105) = 15,5 cmkp/cm²
25. Estabilidad de la forma en caliente
según Martens (DIN 53458) = 126° C
Absorción de agua caliente a 100° C
en 1 hora = 1,3 %

Ejemplo III

Se mezclan bien a 100° C 100 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 2, con un contenido de epóxido de 5,0 equivalentes por kg, con 75 partes de anhídrido hexahidroftálico. Luego se endurece esta mezcla en un molde de aluminio, durante 4 horas a 100° C y 16 horas a 140° C. Se obtiene un cuerpo moldeado con las propiedades siguientes:

- | | | |
|-----|--|------------------------------|
| | Resistencia a la flexión (VSM 77103) | = 14 kp/mm ² |
| 10. | Doblamiento (VSM 77103) | = 4-5 mm |
| | Resistencia a la flexión por impacto
(VSM 77105) | = 13-14 cmkp/cm ² |
| | Estabilidad de la forma en caliente según
Martens (DIN 53458) | = 113° C |
| 15. | Absorción de agua caliente a 100° C
en 1 hora | = 1,3 % |

Ejemplo IV

100 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 2, con un contenido de epóxido de 5,0 equivalentes por kg, se mezclan a 120° C con 75 partes de anhídrido hexahidroftálico. De esta mezcla endurecible de resina epoxídica se vierten 100 partes en un molde cilíndrico de aluminio (diámetro: 3 cm; altura: 13 cm; espesor de pared: 0,1 mm) y se gelifica a 120° C durante una hora. En el centro de la masa colada se mide un máximo de temperatura de 240° C.

La mezcla endurecible de resina epoxídica indicada antes se vierte en moldes cilíndricos de aluminio de 10 cm de diámetro y 1 cm de altura y se endu-

rece a 120° C durante 24 horas. El rechupe total del volumen en los cuerpos de moldeo endurecidos es de 1,8 %.

Ejemplo de comparación

- 100 partes de 1,3-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína, con un contenido de epóxido de 8,0 equivalentes por kg, se mezclan a 120° C con 120 partes de anhídrido hexahidroftálico. De esta mezcla endurecible de resina epoxídica se vierten en un molde cilíndrico de aluminio (diámetro: 3 cm; altura: 13 cm; espesor de pared: 0,1 mm) 100 partes y se gelifica a 120° C durante una hora. En el control de la masa de colada se mide un máximo de temperatura de 300° C.

- La mezcla endurecible de resina epoxídica indicada antes se vierte en moldes cilíndricos de aluminio de 10 cm de diámetro y 1 cm de altura y se endurece a 120° C durante 24 horas. El rechupe total del volumen en los cuerpos de moldeo endurecidos es de 3,9 %.

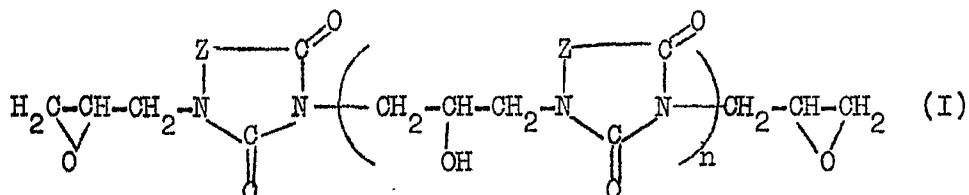
- Como se desprende de la prueba de comparación, en la gelificación de la mezcla endurecible de resina epoxídica conforme a este invento aparece, en comparación con la mezcla de resina epoxídica preparada con empleo de 1,3-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína, un máximo de temperatura 60° C menor y en los cuerpos de moldeo endurecidos se comprueba un rechupe del volumen comparativamente menor en más de la mitad.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes

suizas nº 19178/71 del 30 de Diciembre de 1971 y núm.
del 31 de Octubre de 1972.

- 1.- Procedimiento para la preparación de composiciones endurecibles de resina epoxídica, a base de compuestos de N,N'-diglicidilo heterocíclicos de la fórmula I
- 5.



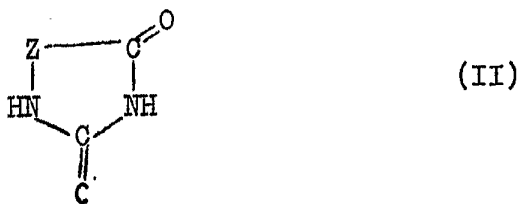
10.

en la que

Z significa un grupo metilénico o etilénico
insustituído o sustituido y

15. n significa números por valor de 0 a 12,
en cuyas composiciones la proporción de compuesto con
n = 0 es menor del 50 % molar, caracterizado por hacer-
se reaccionar 1 mol de un ureido cíclico de la fórmula II

20.



25. en la que

Z tiene el mismo significado que en la fórmula I,

con 1,2 a 3,0 moles de epihalohidrina, en presencia de un catalizador, y tratarse con agentes desdobladores de haluro de hidrógeno el producto provisto de grupos halo-

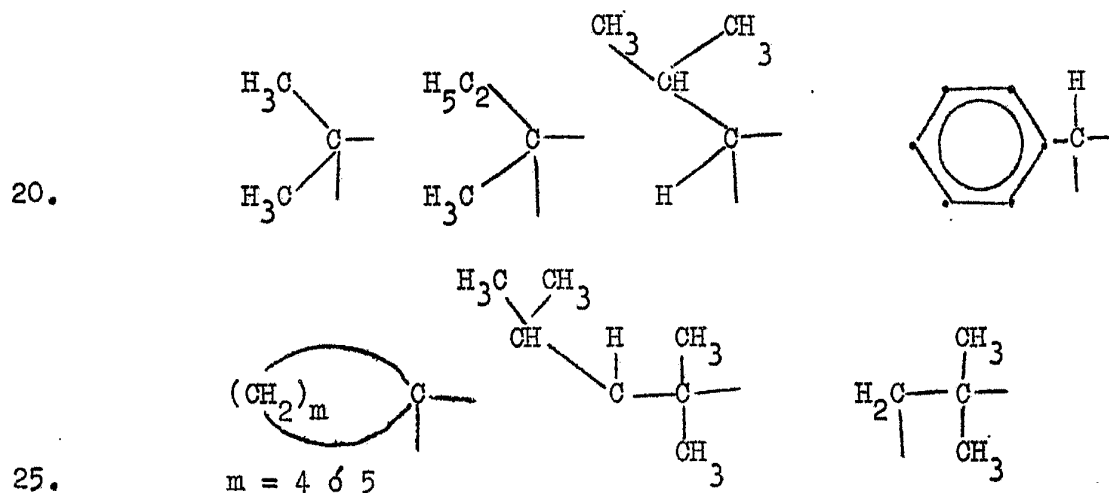
hidrónicos resultante.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse composiciones de resina epoxídica de la fórmula I en las que n significa números por valor de 0 a 7.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse composiciones de resina epoxídica de la fórmula I en las que la proporción del compuesto con $n = 0$ es menor del 30 % molar.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse de 1,5 a 2,0 moles de epihalohidrina.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula II en los que Z significa uno de los grupos siguientes:



6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en concepto de compuesto de la fórmula II la 5,5-dimetilhidantoína.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en concepto de compuesto de la fórmula II la 5,5-pentametilhidantoina, el 5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo o la 5-metil-5-etilhidantoina.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en concepto de epihalohidrina la epiclorohidrina.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en concepto de catalizador una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en concepto de agente desdoblador de haluro de hidrógeno la lejía concentrada de sosa cáustica.

11.- Procedimiento para la preparación de composiciones endurecibles de resina epoxídica.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de Diciembre de 1972.

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSÉ F. NIETO

fm.