

CASE 3-7956+

1972

Int. Cl.: CO86

410180

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEZCLAS DE RESINA EPOXIDICA A BASE DE COMPUESTOS DE DIGLICIDILO N-HETEROCICLICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

5. Se sabe que por reacción de epihalohidrina con ureidos cíclicos oxialquilados (como la 3-(beta-hidroxi-etil)-hidantoína ó la 1,3-di-(beta-hidroxi-n-propil)-5,5-dietil-hidantoína) pueden prepararse los compuestos de diglicidilo respectivos. Tales compuestos se obtienen, según el procedimiento descrito en la patente norteamericana
- 10.

29 DIC.

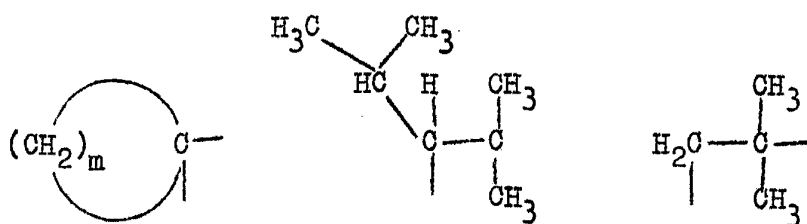
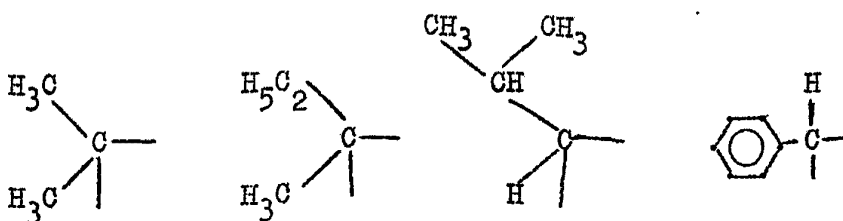


nº 3 629 263, empleando, por equivalente de grupos NH o respectivamente OH del ureido cíclico oxialquilado, un gran exceso molar de epihalohidrina.

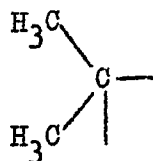
- Los compuestos de diglicidilo preparados de este modo, que contienen una sola vez el anillo heterocíclico, constituyen por cierto valiosas resinas epoxídicas, que pueden elaborarse para formar cuerpos moldeados y revestimientos de buenas propiedades mecánicas; pero para muchas aplicaciones técnicas 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 a los substratos o los 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.

- Se ha descubierto ahora que estos inconvenientes se reducen en gran parte si, en lugar de los compuestos de diglicidilo conocidos a base de ureidos cíclicos oxialquilados, se emplean determinadas mezclas de resina epoxídica que, además de los compuestos de diglicidilo conocidos, contienen una proporción mayor de compuestos de diglicidilo de peso molecular alto a base de derivados de ureidos cíclicos oxialquilados.

Objeto de esta solicitud son mezclas de resina epoxídica a base de compuestos de diglicidilo N-heterocíclicos de la fórmula I



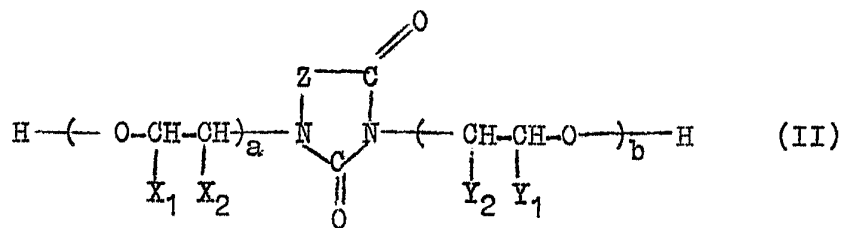
En la fórmula I, el símbolo Z significa preferentemente un grupo



X_2 e Y_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno; a y b significan los números 0 ó 1, aunque la suma de a y b debe importar a lo menos 1; y n significa números por valor de 0 a 6; y en la mezcla de resina epoxídica, la proporción del compuesto con $n=0$ es menor del 50% molar y preferentemente menor del 30% molar.

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

25.



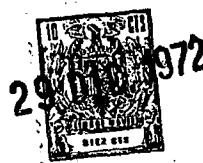
en la que



- Z, X₁, X₂, Y₁, Y₂, a y b tienen el mismo significado que en la fórmula I,
5. con 1,2 a 3,0 moles de una epihalohidrina (preferentemente, 1,5 a 2,0 moles de una epihalohidrina), en presencia de un catalizador apropiado, y tratando con agentes desdobladores de haluro de hidrógeno el producto resultante provisto de grupos halohidrínicos.

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

15. En calidad de catalizador para la reacción de la epihalohidrina con el derivado de ureido cíclico son aptas sobre todo las aminas terciarias, como la trietilamina, la tri-n-propil-amina, la bencildimetilamina, la N,N'-dimetil anilina 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 benciltrimetil amonio, el acetato de benciltrimetilamonio y el cloruro de metiltriethylamonio; las hidracinas con un átomo de nitrógeno terciario, como la 1,1-dimetilhidracina, que también puede utilizarse en forma cuaternizada; los haluros de álcali, como el cloruro lítico, el cloruro potásico y el cloruro, el bromuro o el fluoruro sódicos; y además las resinas cambiadoras de iones con grupos amínicos terciarios o cuaternarios, lo mismo que los cambiadores de iones con grupos de amida de ácido. En calidad de catalizadores pueden actuar también las impurezas básicas que pueden hallar-
- 20.
- 25.



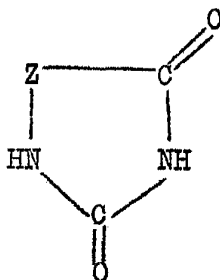
se en las formas comerciales técnicas de los compuestos de partida. En tales casos no hay necesidad de añadir un catalizador especial.

5. 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.

10. 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 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.

15. Los derivados de ureido cíclicos de la fórmula II empleados como compuestos de partida para la síntesis de la mezcla de resina epoxídica son compuestos conocidos, que se obtienen haciendo reaccionar 1 mol de un ureido cíclico de la fórmula III

20.



(III)

25.

en la que

Z tiene el mismo significado que en la fórmula I, con (a+b) moles de un óxido de alquileno (de preferencia, un óxido de alquileno inferior, como el óxido de etileno o el óxido de propileno), óxido de ciclopenteno, óxido de ci-



clohexeno u óxido de estireno, preferentemente en presencia de un catalizador apropiado.

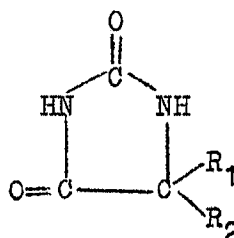
5. En concepto de catalizadores apropiados entran en cuenta tanto los ácidos como los alcalinos. Para la síntesis de compuestos de la fórmula II en los que la suma de a y b sea igual a 1 ó 2, se emplean de preferencia catalizadores alcalinos (como las aminas terciarias) o sales amónicas cuaternarias (como el cloruro de tetraetilamonio). Pero también pueden emplearse ventajosamente como catalizadores para la síntesis de dichos compuestos haluros alcalinos (como el cloruro de litio).
- 10.

15. En la síntesis de compuestos de la fórmula II en los que la suma de a y b es mayor de 2, se parte preferentemente de los compuestos dihidroxílicos simples de la fórmula II y se adiciona en presencia de catalizadores ácidos (de preferencia, ácidos de Lewis y sus complejos con compuestos orgánicos, más óxido de alquileo, óxido de cicloalquileo u óxido de estireno).

20. Los ureidos cíclicos empleados para la síntesis de los compuestos de la fórmula II son sobre todo la hidantoína, los derivados de hidantoína, el dihidrouracilo y los derivados de dihidrouracilo.

La hidantoína y sus derivados preferidos corresponden a la fórmula general

25.



(IV)



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

5.

o bien

R_1 y R_2 , juntos, forman un radical tetrametilénico o pentametilénico.

Merecen mención:

la hidantoína,

10.

la 5-metil-hidantoína,

la 5-metil-5-etilhidantoína,

la 5-n-propil-hidantoína,

la 5-isopropil-hidantoína,

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

15.

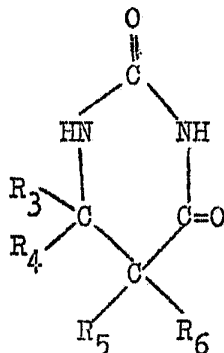
la 1,3-diaza-spiro(4.4)-nonan-2,4-diona

y de preferencia

la 5,5-dimetil-hidantoína.

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

20.



25.

en la que

R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan cada



uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico
y

5. 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.

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.

10.

Cabe citar:

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

15.

Las mezclas de resina epoxídica preparadas según este invento a base de compuestos de diglicidilo N-heterocíclicos de la fórmula I son normalmente resinas límpidas, incoloras hasta débilmente parduscas, de viscosidad mediana hasta alta a la temperatura del ambiente y que no cristalizan.

20.

25. 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 ejem-



1972

plo:

- el anhídrido ftálico,
- el anhídrido delta⁴-tetrahidroftálico,
- el anhídrido hexahidroftálico,
- 5. el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
- el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
- el anhídrido metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic),
- el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-
- 10. -delta⁴-tetrahidroftálico,
- el anhídrido succínico,
- el anhídrido adípico,
- el anhídrido acelaico,
- el anhídrido sebácico,
- 15. 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-
- 20. -4-metil-imidazol, la 4-amino-piridina y el fenolato de triamilamonio; además de los alcoholatos de metal alcalino, como el hexantriolato sódico.
 - 25.

La expresión "endurecimiento" significa, en la forma como aquí se usa, la conversión de las mezclas de re-

29



- sina epoxídica 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.
- 5.

- El endurecimiento se efectúa normalmente a temperatura elevada y, según la elección del endurecedor, a temperatura de 50 a 180°C. El endurecimiento puede, si se quiere, realizarse también en dos etapas, procediendo en primer término a interrumpir prematuramente la reacción de endurecimiento o respectivamente efectuando la primera etapa a temperatura sólo moderadamente elevada, con lo que se obtiene un precondensado endurecible (la llamada "gase 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.
- 10.
- 15.

- Objeto de este invento son también, por lo tanto, mezclas endurecibles, aptas para la preparación de cuerpos moldeados, estratificaciones, revestimientos, películas de barniz o adherencias y que contienen las mezclas de resina epoxídica preparadas según este invento junto con endurecedores para las resinas epoxídicas (de preferencia, ácidos policarboxílicos o sus anhídridos).
- 20.

- Las mezclas de resina epoxídica preparadas según este invento, o respectivamente sus mezclas con agentes de endurecimiento para las resinas epoxídicas, pueden además tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de modificación usuales, como agentes extensores,
- 25.



agentes de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, disolventes orgánicos, plastificantes, reguladores de la fluencia, agentes tixotropantes, materias ignífugas y desmoldeadores.

5. Especialmente para el uso en el campo de los barnices, los compuestos poliepoxídicos conformes a 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 resinas para barnices otras resinas sintéticas endurecibles; por ejemplo, fenoplastos o aminoplastos.

10. Estas mezclas endurecibles sirven en particular 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 significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

15. 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.

⊗) Verein Schweizerischer Maschinenindustrieller

29 DIC



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.

PREPARACION DE DETERMINADAS MATERIAS DE PARTIDA

5. Los compuestos de poli-(oxialquilen)-hidantoína empleados en los ejemplos de preparación 4 y 5 se obtienen de la manera siguiente:

Ejemplo A

a) 1,3-bis-(2'-hidroxietyl)-5,5-pentametilenhidantoína

10. A 168,2 g de 5,5-pentametilén-hidantoína (2,0 moles), 2,2 g de cloruro de litio y 250 cc de dimetilformamida se añade, a 20°C de temperatura interna, agitando y en el curso de 1 minuto, una solución, enfriada hasta -10°C, de 110 g de óxido de etileno (2 moles + 25% de exceso) y
15. 300 cc de dimetilformamida. Luego, despacio y en el curso de 5,5 horas, se calienta la mezcla a 90°C de temperatura interna y seguidamente, para completar la reacción, se la agita a 90°C por 5 horas más. Se filtra la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente y se concentra en el evaporador giratorio, en vacío de chorro de agua y a 100°C, el filtrado límpido, de color pardo. Se seca el residuo a
20. 110°C y 10^{-1} Torr hasta la constancia del peso y se obtienen 274 g de un producto bruto muy viscoso, límpido y de color pardo, que cristaliza con el reposo a la temperatura
25. del ambiente. Mediante recristalización en agua se obtiene el diol puro, con punto de fusión de 109,6°-111,9°C.

X) Deutsche Industrie-Norm



Análisis elemental

| | <u>Hallado</u> | <u>Calculado</u> |
|----|----------------|------------------|
| | 56,15 % C | 56,23 % C |
| | 7,82 % H | 7,87 % H |
| 5. | 10,91 % N | 10,93 % N |

b) 1,3-bis-(polioxietilen)-5,5-pentametilenhidantoína

- En una solución de 58,1 g de 1,3-bis-(2-hidroxietil)-5,5-pentametilen-hidantoína (0,2 moles), 125 cc de dioxano y 2,5 cc de éterato dietílico de BF_3 (que contiene alrededor de 47% de BF_3) se introducen a 68-72°C de temperatura interna, en el curso de 4 horas y 15 minutos, 158,4 g de óxido de etileno, mientras se extrae mediante refrigeración el calor reaccional que se origina por la adición. Se deja proseguir la reacción a 70°C por 30 minutos todavía, para completarla, se enfría la mezcla reaccional hasta 20°C y se añaden 5 cc de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%. A continuación se agregan 100 cc de cloroformo y se filtra la solución turbia. Se concentra en el evaporador giratorio el filtrado limpio, de color pardusco, en vacío de chorro de agua y se recoge el residuo en 350 cc de cloroformo. Se sacude esta solución con 50 cc de solución al 10% de NaH_2PO_4 , se separa la fase acuosa y se lava la fase orgánica dos veces con 50 cc de agua cada vez. Después de separar la fase acuosa, se seca la fase orgánica con 50 g de sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se concentra el filtrado limpio, de color amarillo, en el evaporador giratorio, en vacío de chorro de agua. Eliminando a 90°C y 10^{-1} Torr los restos de disolvente, se obtienen 177,7 g de una 1,3-bis-(polioxialquil)-5,5-pentametilenhidantoína viscosa,

29 DI



límpida y de color ámbar.

El análisis del producto por cromatografía de gel y la determinación del peso molecular demuestran un promedio de peso molecular de 899, lo que corresponde a una suma de $a + b$ (según la fórmula I) de 16,6 por término medio.

Ejemplo B

a) 1,3-bis-(2'-hidroxipropil)-5-metil-5-etil-hidantoína

10. A una solución de 142 g de 5-metil-5-etil-hidantoína (1,0 mol), 2,1 g de cloruro de litio y 330 cc de dimetilformamida se añaden a gotas, a 61-65°C de temperatura interna (temperatura del baño: 80°C), agitando y en el curso de 4 horas, 151 g de óxido de propeno (2,0 moles + 30% de exceso). A continuación se aumenta despacio, en el curso de 13 horas y 25 minutos, la temperatura interna hasta 120°C.

15. Para terminar la reacción, se deja reaccionar a 120-123°C durante 5,5 horas todavía, se filtra a continuación la mezcla reaccional débilmente turbia, se concentra en el evaporador giratorio en vacío de chorro de agua el filtrado límpido, de color pardusco, y se seca el residuo a 100°C y 10^{-1}

20. Torr hasta la constancia del peso. Se obtienen 263,5 g de un producto bruto viscoso y límpido, de color pardo rojizo, que se purifica mediante destilación en vacío (punto de ebullición a 0,4 Torr: 160°C). Rendimiento neto: 211,3 g (82,0% de la teoría).

25. Análisis elemental

| <u>Hallado</u> | <u>Calculado</u> |
|----------------|------------------|
| 55,90 % de C | 55,79 % de C |
| 8,65 % de H | 8,58 % de H |
| 24,83 % de O | 24,78 % de O |



10,41 % de N 10,85 % de N

b) 1,3-bis-(polioxipropilen)-5-metil-5-etil-hidantofna

- En una solución de 77,4 g de 1,3-bis-(2'-hidroxipropil)-5-metil-5-etil-hidantofna (0,3 moles), 150 cc de dioxano y 3 cc de eterato dietílico de BF_3 se instilan a temperatura interna de 67°C a 73°C y en el curso de 38 minutos 139,5 g de óxido de propeno (2,4 moles), mientras se deriva mediante refrigeración el calor de la reacción. Se aumenta la temperatura interna hasta 81°C (temperatura del baño: 100°C) y al cabo de otros 27 minutos se añaden 1,5 cc de eterato dietílico de BF_3 . Después de 2 horas y 45 minutos, la adición queda terminada y no se observa ningún reflujo más (temperatura interna: 89°C). Se enfría la mezcla reaccional hasta 15°C , se la trata con 18 cc de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% y se la agita por 5 minutos. Se concentra a 80°C y en vacío de chorro de agua la solución amarillenta, turbia, se disuelve el residuo en 300 cc de cloroformo, se sacude la solución resultante con 90 cc de solución acuosa al 10% de NaH_2PO_4 y se separa. Después de lavar la fase orgánica dos veces con 90 cc de agua, cada vez, se separan las fases acuosas, se seca con sulfato magnésico anhidro la solución clorofórmica y se filtra a continuación. Concentrando el filtrado límpido, pardusco, a 80°C y en vacío de chorro de agua y secando luego a 95°C y 10^{-1} Torr hasta la constancia del peso, se obtienen 170,5 g de una 1,3-bis-(polioxipropilen)-5-metil-5-etil-hidantofna pardusca y viscosa.

De la separación del producto por cromatografía de gel se deduce para a + b (fórmula I) un valor medio de 5,45.



EJEMPLOS DE PREPARACION

Ejemplo 1

- Se agita a 90°C durante 60 minutos una solución, de 878,8 g (9,5 moles) de epiclorohidrina, de 1116 g (6 moles) de 3-(2'-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína y 14 g de solución acuosa al 50% de tetrametilamonio. Luego se establece, a 145-150°C de temperatura del baño, una intensa destilación azeotrópica en circuito por aplicación de un vacío de 50-90 Torr, de manera que la temperatura de la mezcla reaccional sea de 58 a 61°C. A continuación se instilan en el curso de 150 minutos 680 g (8,5 moles) de lejía de sosa cáustica al 50%, con agitación intensa y mientras se va extrayendo azeotrópicamente de la preparación y separando el agua que se halla en la mezcla reaccional.
- Hacia el final, la mezcla se vuelve bastante viscosa. Después de la instilación de la lejía, se separan 491 cc de agua. Se enfría la mezcla reaccional hasta 40°C, se la diluye con 2 litros de cloroformo y se la enfría a continuación hasta la temperatura del ambiente. Se filtra por succión para eliminar la sal común originada durante la reacción y, para excluir los residuos de sal común y de lejía, se lava la solución dos veces con 250 cc de agua y se la concentra en el evaporador giratorio a 50-60°C y en vacío de chorro de agua. Se añaden seguidamente 100 cc de agua, para eliminar de la mezcla los vestigios de epiclorohidrina mediante destilación azeotrópica, y a continuación se repite esta operación con 100 cc de tolueno. Secando la resina epoxídica a 65°C/0,2 Torr hasta la constancia del peso, se obtienen 1109,8 g de una resina epoxídica muy viscosa, de co-



lor amarillo pálido, que presenta 2,99 equivalentes de epóxido por kg. El cromatograma de permeación del gel demuestra que en la mezcla de resina epoxídica se halla la distribución molar siguiente :

5. Para (n = 0) ≈ 29 %
 (n = 1) ≈ 41 %
 (n = 2) ≈ 10 %
 (n > 3) ≈ 20 %

Ejemplo 2

10. Se repite el ensayo del Ejemplo 1, pero empleando las cantidades siguientes :

1116 g de 3-(2'-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoina (6 moles),

925 g de epíclorohidrina (10 moles),

15. 10 g de cloruro de tetrametilamónio acuoso al 50% y
704 g de lejía de sosa cáustica al 50% (8,8 moles).

La deshidrohalogenación, la elaboración final y el aislamiento del producto se efectúan como en el Ejemplo 1, pero en lugar de 2 litros de cloroformo se emplean, para la dilución de la mezcla reaccional muy viscosa, 1700 cc de epíclorohidrina.

20. Se obtienen 1191,5 g de una resina muy viscosa, límpida y de color amarillo pálido, cuyo contenido de epóxido es de 3,0 equivalentes por kg. El contenido total de cloro es de 0,4 %. La resina tiene a 120° C una viscosidad de 120 centipoises. La distribución molar apreciada en la mezcla de resina epoxídica por el cromatograma de permeación del gel se presenta así :



- Para (n = 0) \approx 27 %
(n = 1) \approx 39 %
(n = 2) \approx 13 %
(n = 3) \approx 11 %
(n = 4) \approx 30 %

5.

El peso molecular medio \bar{M}_n determinado por osmometría de presión de vapor es de 560 (medido en dioxano a 50°C con "Mechrolab 302 B/Hewlett-Packard").

Ejemplo 3

10. Se agita a 90°C durante 45 minutos una mezcla de 648 g (3 moles) de 1,3-di-(2'-hidroxietil)-5,5-dimetilhidantofina, 740 g (8 moles) de epíclorohidrina y 15 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio. Luego se deshidrohalogena con 328 g (4,1 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% procediendo exactamente igual que en el Ejemplo 1. La elaboración final y el aislamiento del producto deseado se efectúan también como en el Ejemplo 1, pero diluyendo con 300 cc de epíclorohidrina en vez de 2 litros de cloroformo. Se obtienen 798 g de una resina viscosa,
15. límpida y amarilla, cuyo contenido de epóxido es de 3,7 equivalente por kg. El contenido total de cloro es de 0,6 %.
- 20.

Ejemplo 4

25. Se agitan durante 1 1/2 horas a 90°C de temperatura interna 104,8 g de 1,3-bis-(polioxietilen)-5,5-pentametilén-hidantofina (preparada según el Ejemplo A), 11,1 g de epíclorohidrina (0,12 moles), 0,5 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio y 300 cc de tolueno. Luego se enfría la mezcla reaccional hasta 60°C y en el curso de 155 minutos y con presión de unos 150 Torr se instilan 10,6 g



- de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% (0,132 moles) con destilación aceotrópica en circuito y eliminación constante del agua de la reacción. Al cabo de 30 minutos más de reacción, ésta queda terminada y se descarga la mezcla, por
5. filtración, de la sal común que se ha originado. El filtrado turbio se trata con 350 cc de cloroformo y se lava dos veces con 50 cc de agua cada vez. Se separan la fase acuosa y se concentra la fase orgánica en el evaporador giratorio, en vacío de chorro de agua y a 80°C. Secando a 80°C y
10. 10^{-1} Torr hasta la constancia del peso, se obtienen 81 g de una resina de color pardo rojizo, límpida y viscosa, cuyo contenido de epóxido es de 0,51 equivalentes epoxídicos por kg. El análisis de cromatografía del gel demuestra que en la mezcla de resina epoxídica existe la distribución molar
15. siguiente, referida a \bar{n} (fórmula I):

Para $(n = 0) \approx 35 \%$

$(n = 1) \approx 45 \%$

$(n = 2) \approx 14 \%$

$(n = 3) \approx 4 \%$

20.

Ejemplo 5

- Se agitan durante una hora a 90°C de temperatura interna 144,6 g de 1,3-bis-(polioxipropilén)-5-metil-5-etil-hidantoína (preparada según el Ejemplo B), 20,8 g de epíclorohidrina (0,225 moles), 1,0 cc de solución acuosa al
25. 50% de cloruro de tetrametilamonio y 400 cc de tolueno. Se enfría hasta 60°C y en el curso de 130 minutos se instilan 19,8 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% (0,248 moles), a 100-150 Torr y con destilación aceotrópica en circuito. Después de 40 minutos más de destilación en circui-



to queda terminada la reacción y se filtra la mezcla reaccional. El filtrado límpido, de color pardo oscuro, se trata a 50°C con 10 g de carbón activo y se filtra, y el filtrado que así se ha vuelto notablemente más caaro se sacude a 20°C con 50 cc de agua. Después de separar la fase acuosa, se concentra la fase orgánica en el evaporador giratorio, a 90°C y en vacío de chorro de agua. Después de secar a 90°C y 10⁻¹ Torr hasta la constancia del peso, se obtienen 138,3 g de una resina epoxídica pardo rojiza, límpida y viscosa, con 0,38 equivalentes de epóxido por kg. El análisis por cromatografía de gel ha demostrado que el producto presenta, referida a n (Fórmula 1), la composición siguiente (en porcentaje de peso):

| | | | |
|-----|--------------|------|---------|
| 15. | Para (n = 0) | 17 % | en peso |
| | (n = 1) | 49 % | " |
| | (n = 2) | 21 % | " |
| | (n = 3) | 9 % | " |
| | (n = 4) | 2 % | " |

EJEMPLOS DE APLICACION

20. Ejemplo 1

A 100°C, se mezclan bien con 50 partes de anhídrido hexahidroftálico 100 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 2, que tiene 3,00 equivalentes de epóxido por kg. Se endurece la mezcla en un molde de aluminio, durante 4 horas a 100° C y durante 14 horas a 140°C, y se obtiene un cuerpo moldeado de las propiedades siguientes :

| | | |
|-----|--------------------------------------|---------------------------|
| 25. | Resistencia a la flexión (VSM 77103) | = 12,5 kp/mm ² |
| | Doblamiento (VSM 77103) | = 3 mm |



Resistencia a la flexión por impacto
(VSM 77105) = 16 cmkp/cm²
Estabilidad de la forma en caliente se-
gún Martens (DIN 53458) = 75°C

5. Ejemplo II

A 80°C, se mezclan bien con 55 partes de anhí-
drido hexahidroftálico 100 partes de la resina epoxídica
preparada según el ejemplo 3, que tiene 3,7 equivalentes
de epóxido por kg. Se endurece esta mezcla en un molde
de aluminio, durante 2 horas a 80°C y durante 14 horas a
120°C, y se obtiene un cuerpo moldeado de las propiedades
siguientes :

Resistencia a la flexión (VSM 77103) = 12 kp/mm²
Doblamiento (VSM 77103) = 6 mm

15. Resistencia a la flexión por impacto
(VSM 77105) = 17 cmkp/cm²
Estabilidad de la forma en caliente se-
gún Martens (DIN 53458) = 45°C

Ejemplo III

20. A 120°C, se mezclan con 75 partes de anhídrido he-
xahidroftálico 100 partes de la resina epoxídica preparada
según el Ejemplo 2, de un contenido de epóxido de 3,0 equiva-
lentes por kg. 100 partes de esta mezcla endurecible de re-
sina epoxídica se cuelean en un molde cilíndrico de aluminio
25. (diámetro: 3 cm; altura 13 cm; espesor de pared: 0,1 mm)
y se gelifican durante una hora a 120°C. En el centro de la
masa de colada se mide un máximo de temperatura de 190°C.

La mezcla endurecible de resina epoxídica cita-
da antes se cuelea en moldes cilíndricos de aluminio de 10



cm de diámetro y 1 cm de altura y se endurece durante 24 horas a 120°C. El rechazo total del volumen de los cuerpos de moldeo endurecidos es de 1,8 %.

Ejemplo de comparación

5. A 120°C se mezclan con 90 partes de anhídrido hexahidroftálico 100 partes de 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína, de un contenido de epóxido de 6,0 equivalentes por kg. 100 partes de esta mezcla endurecible de resina epoxídica se cuejan en un molde cilíndrico de aluminio (diámetro: 3 cm; altura: 13 cm; espesor de pared: 0,1 mm) y se gelifican durante una hora a 120°C. En el centro de la masa de colada se mide un máximo de temperatura de 270°C.

15. La mezcla endurecible de resina epoxídica citada antes se cueja en moldes cilíndricos de aluminio de 10 cm de diámetro y 1 cm de altura y se endurece durante 24 horas a 120°C. El rechazo total del volumen en los cuerpos de moldeo endurecidos es de 3,6%.

20. Como se desprende del ensayo de comparación, en la gelificación de la mezcla endurecible de resina epoxídica conforme a este invento aparece un máximo de temperatura 80°C menor que cuando se emplea la mezcla endurecible de resina epoxídica preparada con 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína y en los cuerpos de moldeo endurecidos se comprueba un rechazo del volumen que es comparativamente menor en la mitad.

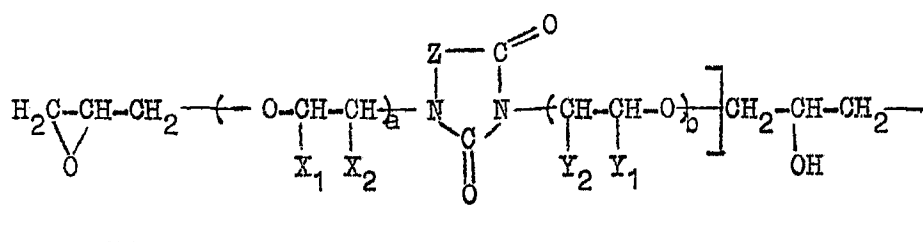
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones

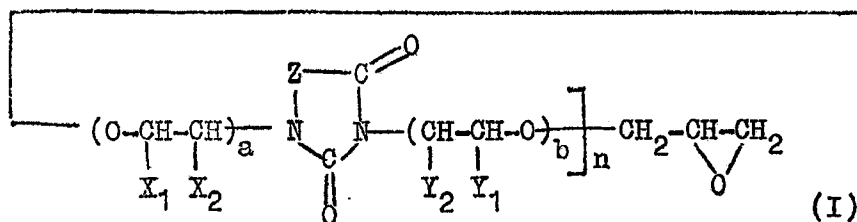
20 013 1972

ciones con prioridad de solicitud de patentes suizas números 19179/71 del 30 de diciembre de 1971 y 16184/72 del 7 de noviembre de 1972.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de mezclas de resina epoxídica a base de compuestos diglicídilo N-heterocíclicos de la fórmula I



10.

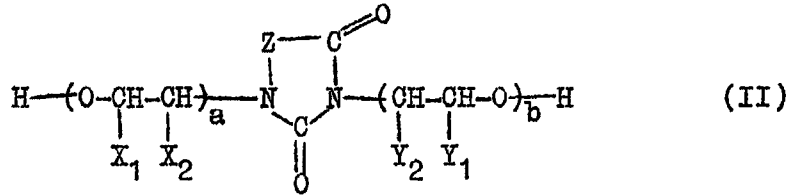


en la que

15. Z significa un grupo metilénico o etilénico in -
substituído o substituído;
- X₁ e Y₁, independientemente uno de otro, significan cada
uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o
el grupo fenílico;
20. X₂ e Y₂, independientemente uno de otro, significan cada
uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico
inferior;
- X₁ y X₂ y/o Y₁ e Y₂, juntos, pueden significar el grupo
trimetilénico o tetrametilénico;
25. a y b significan un número por valor de 0 a 30, pero
la suma de a y b debe importar al menos 1; y
n significa números por valor de 0 a 12,
mezclas en las que la proporción del compuesto con n = 0
es menor del 50% molar, caracterizado por hacerse reaccio-

29 DEC. 1972

nar 1 mol de un derivado de ureido cíclico de la fórmula II



5.

en la que

Z, X₁, X₂, Y₁, Y₂, a y b tienen el mismo significado que en la fórmula I,

con 1,2 a 3,0 moles de una epihalohidrina, en presencia de

10. un catalizador apropiado, y tratarse con agentes desdobladores de haluro de hidrógeno el producto resultante provisto de grupos halohidráulicos.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse mezclas de resina epoxídica de la fórmula I en las que n significa números por valor de 0 a 6.

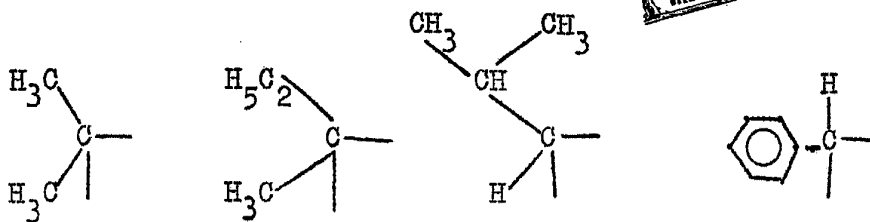
3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse mezclas de resina epoxídica de la fórmula I en las que la proporción del compuesto con n = 0 es menor del 30% molar.

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

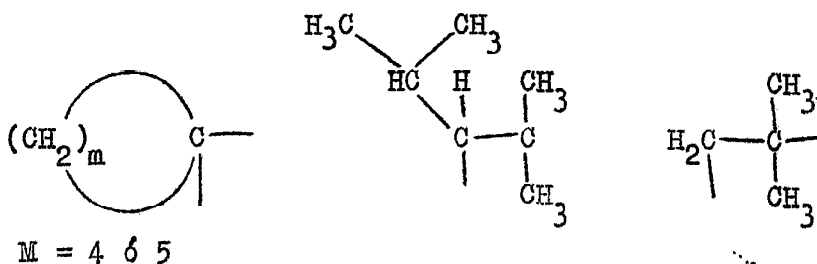
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en concepto de epihalohidrina, la epiclorohidrina.

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

9



5.



10.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula II en los que a significa el número 0 o 1 y b significa el número 1.

15.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula II en los que X₁ e Y₁ significan cada uno un átomo de hidrógeno o el grupo metílico y X₂ e Y₂ significan cada uno un átomo de hidrógeno.

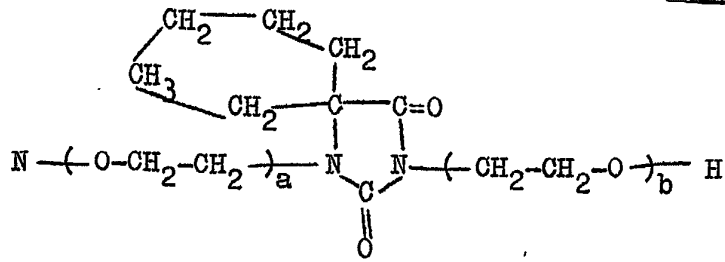
20.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto de la fórmula II, la 3-(2'-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína o la 1,3-di-(2'-hidroxi-etil)-5,5-di-etil-hidantoína.

25.

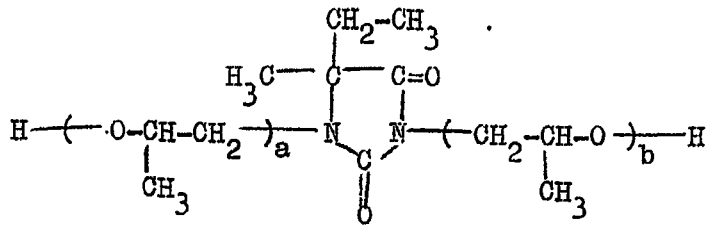
10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en concepto de compuestos de la fórmula II, los derivados de hidantoína de las fórmulas

4



a + b ≈ 16,5

5.



a + b ≈ 5,5

10.

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

15.

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

20.

13.- Procedimiento para la preparación de mezclas de resina epoxídica a base de compuestos de diglicidilo N-heterocíclicos.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de diciembre de 1972.

p.a.

JAIMÉ ISERN

p.p.

~~_____~~

Impreso en JOSÉ E. NIETO

MLA.