

P.- 19.008

Nº 47.532 U.S. Serial
Nº 776.724-Case 13494



253778

253778

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:

"UN MÉTODO DE PREPARAR UN ESTER POLIMERCAPTO ALCOHILICO DE UN ÁCIDO POLICARBOXILICO".

Esta invención se refiere al curado de epoxirresinas y a los nuevos productos resinosos curados que así se obtienen y, más particularmente, se refiere a los nuevos co-reaccionantes que aquí se emplean.

5 Se dispone de numerosos co-reaccionantes para el curado de epoxirresinas y otros más se han propuesto. Algu-



253778

nos de estos materiales proporcionan resinas curadas de buena flexibilidad y tenacidad, y buena resistencia al choque mecánico y térmico, pero sus propiedades eléctricas son deficientes. Otras proporcionan un factor de disipación, constante dieléctrica y otras propiedades eléctricas mejoradas, pero son menos eficaces en otros aspectos. Algunos son difíciles de mezclar con la epoxirresina, o no son suficientemente reactivos, o bien reaccionan dejando en libertad cantidades excesivas de calor, o presentan otros inconvenientes.

La presente invención elimina estas deficiencias de los co-reaccionantes hasta ahora utilizados para epoxirresinas. Se proporciona una nueva clase de co-reaccionantes que se mezclan fácilmente con la epoxirresina, reaccionan con facilidad y rapidez con la resina sin desprender excesivo calor y que, cuando se mezclan de este modo y reaccionan, forman artículos de epoxirresina curados que son flexibles y tenaces, presentan un factor de disipación y constante dieléctrica mejorados y conservan estas propiedades en presencia de la humedad.

Los co-reaccionantes de epoxirresina de esta invención que poseen las propiedades antes descritas son polimercapto-alquil esteres de ácidos policarboxílicos, conteniendo los ácidos 18 átomos de carbono, por lo menos. Estos polimercaptanes pueden prepararse haciendo reaccionar mercapto-alcoholes que contengan hasta 10 átomos de carbono con los ácidos policarboxílicos adecuados. Un mercapto-alcohol es un compuesto que tiene a la vez un grupo mercapto y un grupo hidróxi.

Los ácidos policarboxílicos de peso molecular ele-

253778



vado preferidos son los que comúnmente se denominan ácidos grasos polímeros, ya que puede disponerse de ellos en grandes cantidades. Igualmente, estos ácidos se preparan polimerizando ácidos grasos insaturados, o derivados de los mismos, que se encuentran disponibles en grandes cantidades a bajo precio. Como ejemplos de estos ácidos pueden citarse el aceite de tall, el aceite de soja, linaza, semilla de algodón, tung, ricino deshidratado, girasol, cártamo, y otras grasas y aceites que contienen ácidos grasos insaturados.

5

Una fuente económica de estos ácidos es actualmente el aceite de tall y, por lo tanto, puede esperarse que el producto derivado del mismo tendrá o podrá contener ácidos resínicos o ácidos resínicos dimerizados. En todo caso, se admite que los ácidos grasos insaturados reaccionan en el punto de su insaturación polimerizándose y pasando a dímeros, trímeros, etc. La denominación "ácido graso polímero" se utiliza para abarcar mezclas de estos ácidos policarboxílicos que pueden contener también algunos ácidos monocarboxílicos, así como los ácidos policarboxílicos individuales.

10

Pueden prepararse también ácidos policarboxílicos útiles en esta invención para preparar los polimercaptanes de cadena larga, haciendo reaccionar un exceso de un ácido policarboxílico con un glicol. Se prefiere el etilenoglicol aunque se entiende que pueden emplearse también otros polialcoholes. También en este caso, lo mismo que con los ácidos, los ácidos policarboxílicos preferidos que hayan de emplearse de esta manera son los ácidos grasos polimeros.

15

Tal como se emplea en esta Memoria, la denominación "epoxirresina" se refiere a compuestos poliepóxido que contienen enlaces epoxi vecinos reactivos disponibles como

20

25

30

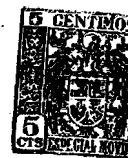
253778



puntos de reacción. Un tipo de epoxirresina que ha tenido gran éxito desde el punto de vista comercial es el de las resinas preparadas a partir de epiclorhidrina y fenoles polivalentes, tal como 2,2'-bis-(p-hidroxifenil)propano, resorcin y novolaca polivalente. Una segunda clase de epoxirresinas está constituida por las preparadas a base de polialcoholes tales como glicerina y pentaeritritol y epiclorhidrina. Otra clase de epoxirresinas las constituyen las obtenidas partiendo de epiclorhidrina y aminas que contienen átomos de hidrógeno reactivos. Otra clase más de epoxirresinas la forman las preparadas por epoxidación directa de compuestos insaturados alifáticos o aromáticos.

Las composiciones preferidas de encapsulado, caldero y colada de esta invención son las que tienden a los nuevos y valiosos co-reaccionantes con los tipos de epoxirresina arriba definidos y mezclas de los mismos. Como los tipos de epoxirresina antes mencionados gozan cada vez de mayor aceptación comercial, se reconoce que se desarrollarán otras epoxirresinas que tengan un contenido de grupos epoxi vecinos promedio de más de uno, que serán útiles en la práctica de la invención. Las epoxirresinas preferidas son aquellas que tienen un contenido de grupos epoxi vecinos por molécula de más de 1 y menos de 3, y mezclas que contengan una proporción dominante de dichas epoxirresinas.

La relación de polimercaptano a epoxirresina puede variar dentro de amplios límites según sean las propiedades deseadas del producto curado final. Si se desea un producto final muy flexible, hay que emplear una proporción elevada de polimercaptano. Una reacción que tiene lugar durante el curado es la del grupo mercaptano con el grupo epoxido. Sin



253778

embargo, se ha descubierto que las composiciones que contienen de 2 a 5 grupos oxirano por grupo mercaptano producen composiciones que son superiores para muchas aplicaciones, especialmente cuando se emplean en combinación con epoxirresinas líquidas, resinas preferidas en las aplicaciones de en capsulado, caldero y colada.

Para acelerar la reacción entre los grupos mercaptano y los grupos epoxi, conviene introducir en el sistema un catalizador. Catalizadores ilustrativos son 2,4,6 tris (dimetil-aminometil)fenil y trifenil fosfina. Pueden utilizarse también hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio y potasio, alcoholatos de aluminio, octoatos de cinc y plomo y los naftenatos, complejos de trifluoruro de boro, aminas primarias y secundarias y ácidos tales como el ácido fosfórico. Son especialmente útiles en esta reacción las aminas terciarias y constituyen la clase preferida de catalizadores.

También es conveniente añadir una carga a las composiciones de esta invención. Entre las cargas útiles en la práctica pueden citarse: talco, sílice, alúmina, viruta de acero, limaduras de acero, escama de aluminio, carbonato cálcico, agentes tixotrópicos, cargas fibrosas tales como amianto y vidrio machacado y otras varias de las que se emplean corrientemente en combinación con epoxirresinas.

Esta invención puede ilustrarse además con referencia a los siguientes ejemplos en los que las partes y porcentajes se refieren a peso, mientras no se advierta otra cosa.

Ejemplo 1

Se colocaron etilenoglicol (11,79 kg., 0,42 mol.) y ácidos grasos polímeros (399 kg., 2,96 equivalentes ácidos)



253778

preparados por polimerización de ácidos grasos insaturados

C₁₈ y que tenían las siguientes características:

	Indice de ácido	180
	Indice de saponificación	185
5	Insaponificable	menos de 2%
	Equivalente de neutralización	300
	Contenido de monómero	3%
	Contenido de dímero	75%
	Contenido de trímero	22%
10	Peso específico a 15,5°C/15,5°C.	0,95
	Viscosidad a 25°C. (centipoises) aprox.	10.000

en una caldera de unos 2.850 litros junto con ácido p-toluenosulfónico (2,26 kg.) y benceno (79,37 kg.) y se calentó en vacío elevando gradualmente la temperatura hasta 114,4°C. durante unas 2,5 horas, en cuyo tiempo se eliminaron aproximadamente 6,8 kg. de agua. El líquido se enfrió luego a 37,7°C. y sobre el mismo se añadió beta-mercapto-etanol (89,27 kg., 2,5 moles). Se reanudó el calentamiento bajo nitrógeno elevando gradualmente la temperatura a 118°C. y se eliminaron aproximadamente 23,12 kg. de agua y materiales volátiles acuosolubles en 3,5 horas aproximadamente. El material se "arrastró" luego hasta 148°C. a 15 milímetros de mercurio y se enfrió bajo nitrógeno a 29,4°C. El arrastre consiste en aplicar calor en vacío para eliminar materia que es volátil bajo dichas condiciones.

El producto polimercaptano resultante era un líquido que tenía las siguientes propiedades:

	No-volátiles después de 24 horas en vacío a 65,5°C.	99,0%
	Viscosidad a 25°C. (centipoises)	780
30	-SH por oxidación con yodo en CCl ₄	6,8%



253778

Ejemplo 2

Una epoxirresina (168 partes) preparada a partir de resorcina y epiclorhidrina y que tenía un peso equivalente epóxido de 150 aproximadamente (es decir, unos 150 gramos de la resina contienen un gramo-equivalente de epóxido), 8 partes de una dispersión al 12 % de óxido de hierro rojo en una epoxirresina líquida de bisfenol A-epiclorhidrina que tenía un peso equivalente epóxido de alrededor de 190, y talco (24 partes), se mezclaron y se denominaron Reaccionante A.

El producto de reacción del ejemplo 1 (140 partes) se mezcló con 2,4,6, tris (dimetil-amino metil) fenol (20 partes) y talco (40 partes) y se marcó con el nombre de Reaccionante B.

Los reaccionantes A y B, cuando se mezclaron juntos en partes iguales, curaron exotérmicamente dando un sólido elástico, tenaz. El tiempo de gelificación para la mezcla a 60° C. fué de 8,3 minutos para una muestra de 20 gramos.

Ejemplo 3

Se preparó una mezcla de reacción que contenía el producto polimercaptano del Ejemplo 1 (57 partes); una epoxirresina (60 partes) derivada de resorcina y epiclorhidrina que tenía un peso equivalente epóxido de 150, aproximadamente; 2,4,6, tris (dimetil amino metil) fenol (7,5 partes); y bis (mercaptoetil) éter (1,8 partes). Esta mezcla de reacción tenía un tiempo de gelificación a 25° C. ambiente de unos 7 minutos en una cantidad de 8,52 centilitros con una temperatura máxima de 152,9° C. en el centro de la masa. Cuando se coló en un bloque que medía 5,08 por 5,08 por 0,95 cm. y se colocó en un yunque de acero, resistió 12 caídas de una bola de acero de 9,52 cm. de diámetro, 3,5 kg., desde una altura de 0,91 metros (aproximadamente 3,20 kgm-tros). Sus propiedades eléctricas fueron las siguientes:



253778

Temperatura	25° C.		68° C	
Frecuencia (ciclos por segundo)	50	1000	50	1000
Constante dieléctrica	4,6	4,5	6,2	6,4
Factor de disipación	0,02	0,01	0,07	0,01

5 Estos datos muestran que las composiciones son más que aceptables para la mayoría de las aplicaciones de aislamiento eléctrico a temperatura ambiente y a una temperatura elevada.

Ejemplo 4

10 Se colocaron ácidos grasos polimeros (3430 gramos, 11,5 equivalente ácido), etilenoglicol (155 gramos, 2,5 moles) y ácido p-toluenosulfónico (20,4 gramos) en un matraz de vidrio de 5 litros.

15 La mezcla se hizo reaccionar a unos 100° C. durante 6 horas y se eliminaron del matraz aproximadamente 60 gramos de agua a unos 25 milímetros de mercurio.

20 Se añadió después beta-mercapto-etanol (600 gramos, 7,7 moles) y se continuó la reacción a unos 65° C. durante otras 10 horas bajo 20-30 milímetros de mercurio aproximadamente y con la eliminación de unos 55 centímetros cúbicos de agua. El producto se arrastró a 110° C. y 20-30 milímetros de mercurio durante 4 horas más para eliminar agua adicional (32 centímetros cúbicos).

25 El producto era un líquido que tenía las siguientes propiedades:

Viscosidad a 25° C. (centipoises)	2500
-SH por oxidación con yodo	4,5 %

30 El producto resultante se utilizó en una serie de formulaciones con una epoxirresina derivada de resorcina y epiclorhidrina y que tenía un peso equivalente epóxido de

253778



150, aproximadamente, y 2,4,6, tris (dimetil-amino metil) fenol en cantidades diversas y se observó el tiempo de gelación en ampollas de 14,17 gramos según se indica en la tabla A.

5

Tabla A

Formulación	Relación de grupos oxirano a -SH (.)	Polimer-captano (por ciento).	Epoxi-rresina (por ciento)	Catalizador amina terciaria (por ciento)	Tiempo de gelificación (minutos)
1	4:1	52,6	40,4	7,0	31
2	5:1	47,5	45,5	7,0	29
3	6:1	43,3	49,7	7,0	23
4	7:1	39,7	53,3	7,0	21
10 5	9:1	34,3	58,8	7,0	19
6	---	0	93,0	7,0	38 (..)

(.) Calculado

(..)Espesó rápidamente pero desprendió poco calor y la gelificación fué lenta.

15

Ejemplo 5

El producto del Ejemplo 4 (57,7 gramos) se mezcló con una epoxirresina (59,2 gramos) derivada de resorcina y epiclorhidrina y que tenía un peso equivalente epóxido de alrededor de 150, y 2,4,6, tris (dimetil-amino metil) fenol (8,3 gramos).

20

La mezcla reaccionó exotérmicamente y gelificó en 13 minutos a la temperatura ambiente en una copa de 88,8 cc., con una temperatura máxima de 135° C. en el centro de la masa. Una muestra en forma de un bloque de 5.08 por 5.08 por 1,27 centímetros, descansando sobre un yunque de acero, resistió 19 caídas de 0,91 metros de la bola de acero de 3,53

25



253778

kgs.

Otra muestra se dejó curar en forma de tortas circulares que tenían un diámetro de 5,08 centímetros y un espesor de 1,58 centímetros con una tuerca hexagonal de 1,27 centímetros empotrada en el centro de cada torta. Los ejes verticales de la tuerca y de la torta coincidían, y la superficie del fondo de la tuerca estaba expuesta en la superficie del fondo de la torta. Se colocaron tres de estas tortas en un baño de alcohol y hielo seco, y se rebajó la temperatura del baño en etapas de 5° C. a intervalos de 10 minutos. La temperatura a la que se produce el agrietamiento indica la temperatura mínima a que el material puede emplearse en el encapsulado de piezas metálicas (tal como por ejemplo, núcleos de transformador). Una torta se agrietó a -40° C.; otra a -45° C. y una tercera a -70° C. Como es lógico, estas temperaturas bajas indican que estas composiciones son más que satisfactorias para cualquier tipo normal de aplicación.

Una tercera muestra en forma de una pieza colada de 0,31 centímetros de espesor, se ensayó en una prueba eléctrica en la que se medían el factor de disipación y la constante dieléctrica a una temperatura elevada mientras la pieza se exponía al agua sobre un lado durante tiempos prolongados. Este ensayo muestra el comportamiento del material como dieléctrico cuando se somete a condiciones de calor y humedad. Los valores obtenidos sobre la pieza a una frecuencia de 50 ciclos por segundo fueron los siguientes:

Temperatura (° C.)	25	60	60	60	60	60	60
Estado	seco	seco	húmedo	húmedo	húmedo	húmd.	húmd
Tiempo (horas)	cero	cero	0,5	1,0	2,0	18,5	20,8

253778



Factor de disipación 0,009 0,037 0,026 0,042 0,044 0,039 0,040
 Constante dieléctrica 5,4 6,5 6,9 7,2 7,3 9,4 9,8

Ejemplo 6

5 En un matraz de vidrio de 2000 mililitros de un con-
 densador de fraccionamiento de columna rellena con accesorio
 de vacío, un calentador, y equipo para permitir una purga de
 burbujas de nitrógeno, se añadió beta-mercapto-etanol (345 gra-
 mos, 5,0 moles), ácido p-toluenosulfónico (8 gramos) y ácidos
 grasos polimeros (1212 gramos, equivalente ácido 4,0) que te-
 10 nían las siguientes características:

	Índice de ácido	185
	Índice de saponificación	195
	Color	oscuro
	Equivalente de neutralización	300
15	Índice de refracción a 60° C.	1,4830
	Peso específico a 29° C.	0,959
	Punto de inflamación	309,6° C.
	Punto de combustión	356,4° C.
	Contenido de trimero aprox.	70 %
20	Contenido de dimero	30 %
	Punto de vertido	18,3° C.
	Solubilidad	Parcialmente soluble en espí- ritu mineral. Soluble en al- cohol, cetonas y éteres.
	Viscosidad a 25° C.	Mayor de 100.000 centipoises

25 El matraz se calentó a unos 165° C. en una purga de
 burbujas de nitrógeno durante 11 horas a una presión de la cal-
 dera de unos 130 mm. de mercurio. El producto se arrastró lue-
 go a unos 3 milímetros de presión de mercurio. Se añadió xilol
 y se repitió la operación de arrastre para eliminar los últi-
 30 mos vestigios de mercapto-etanol. El producto resultante era

253778



un líquido pardo que tenía las siguientes propiedades:

Viscosidad a 25 ° C. (centipoises)	2580
-SH por oxidación con yodo	7,6 %

Ejemplo 7

5 Se mezcló el producto de reacción del Ejemplo 6 (41,6 partes) con una epoxirresina (42,8 partes) derivada de resorcina y epiclorhidrina y que tenía un peso equivalente de epóxido de 150 aproximadamente, y 2,4,6, tris (dimetilamino metil) fenol (6,0 partes).

10 Cuando se agitaron inicialmente juntos, se formó una mezcla no homogénea, turbia. Sin embargo, esta turbidez desapareció al cabo de un minuto, aproximadamente, agitando, y se formó un líquido claro. La mezcla se vertió en un recipiente de 10,65 milímetros a 25° C. ambientes en el cual
15 desprendió calor de un modo uniforme y gelificó en unos 5,5 minutos. El producto final era una resina tenaz, muy resistente al choque.

Ejemplo 8

20 Se incorporó el producto del Ejemplo 6 (45 partes) en una formulación que contenía una epoxirresina (55 partes) derivada de resorcina y epiclorhidrina y que tenía un peso equivalente epóxido de 150, aproximadamente, 2,4,6-tris (dimetil-amino metil) fenol (6 partes), dietilenotriamida (2 partes), bis (mercaptoetil) éter (2 partes) y harina de sílice finamente dividida (10 partes).
25

30 Se colocó un tubo de acero de 2,54 centímetros en un área de temperatura a -5° C. durante media hora y, después de observar el calor exotérmico inicial de la mezcla anterior (unos 6 minutos) se llevó al área de -5° C. y se esparció sobre una longitud de 7,62 centímetros del tubo frío

253778



en una capa de un espesor aproximado de 0,63 centímetros. Después de 45 minutos a la temperatura de -5° C. se observó que la capa de resina se había solidificado en un estado sustancialmente fuerte, lo cual demuestra la utilidad de estas composiciones a temperaturas ambientes bajas.

Ejemplo 9

Se preparó un producto que tenía las propiedades siguientes partiendo de los ingredientes del Ejemplo 6 de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 6:

10	Viscosidad a 25° C. (centipoises)	1300
	-SH por oxidación con yodo	8,6 %

Este producto de reacción (14 partes) se mezcló con una epoxirresina (15 partes) derivada de resorcina y epíclorhidrina y que tenía un peso equivalente epóxido de 150, aproximadamente, 2,4,6, tris (dimetil-amino metil) fenol (2 partes). Esta mezcla desprendía calor de modo uniforme a 25° C. ambientes y gelificó en un corto tiempo. Una torta de un espesor de 0,31 centímetros se proveyó de electrodos de hoja y se observaron las siguientes propiedades eléctricas:

20	Temperatura	25° C.	25° C.	56° C.	56° C.
	Frecuencia (ciclos por segundo)	50	1000	50	1000
	Factor de disipación	0,012	0,008	0,105	0,043
	Constante dieléctrica	4,40	4,31	6,04	5,55

Ejemplo 10

25 En un matraz de litro, de 3 bocas, para polimeros, provisto de agitador, termómetro, trampa Barret y columna rellena de 20,32 centímetros, se colocaron los siguientes materiales:

30	Acidos grasos polimeros	300 gramos (1,0 equivalentes)
	beta-mercapto etanol	86 gramos (1,1 moles)

253778



Acido p-toluenosulfónico

0,5 gramos

La mezcla se calentó lentamente a 120° C. en una hora, siendo la temperatura de la columna 100° C., en cuyo momento se recogieron 10 mililitros de destilado en el co-
 5 lector o trampa. La temperatura de la caldera se elevó a 130° C. durante una hora más. Después se aumentó la temperatura de la caldera a 160° C. y se aplicó vacío para arrastrar el mercapto etanol que no había reaccionado y el agua que pu-
 10 diera quedar. El producto era un líquido pardo que pesaba 346 gramos, con un contenido de mercaptano de 7,0 %.

El producto resultante se mezcló con una epoxirre-
 sina derivada de resorcina y epiclorhidrina y tenía un peso
 equivalente epóxido de 150, aproximadamente, y 2,4,6, tris
 (dimetil-amino metil) fenol en cantidades variables, y se ob-
 15 servó el tiempo del comienzo de un desprendimiento sensible de calor y el tiempo de gelificación en ampollas de 14,17
 20 gramos. Los resultados se indican en la tabla B:

Formu- lación	Relación de gru- pos oxi- rano a mercapta no.	Epoxirre sina (.)	Produc to del ej. 10 (.)	Amina tercia ria (.)	Tiempo hasta exoter micidad (..)	Tiempo hasta gel. (..)
A	1,0	21,8	72,5	5,7	>90	>90
B	2,0	35,6	59,2	5,7	55	75
C	3,0	44,8	49,5	5,7	25	40
25 D	3,5	47,4	46,9	5,7	13,5	30
E	4,0	51,5	42,8	5,7	10	20
F	4,5	53,9	40,4	5,7	10	24
G	5,0	56,6	37,7	5,7	30	>80

(.) Por ciento en peso del sistema de tres componentes.

30 (..) Tiempo en minutos.

253778



Las formulaciones D y F se esparcieron sobre vidrio y las películas gelificaron en 45 minutos para dar revestimientos claros, tenaces, con gran adherencia a la superficie del vidrio.

5

Ejemplo 11

El producto del Ejemplo 9 (14 partes), una epoxi-
rresina (15 partes) derivada de resorcina y epiclorhidrina
y que tenía un peso equivalente de 150, aproximadamente, tri-
fenilfosfina (1 y 1/3 partes) y 2,4,6, tris (dimetilamino me-
10 til) fenol (0,5 partes) formaron una mezcla que gelificó en
unos minutos con algo de desprendimiento de calor a la tem-
peratura ambiente dando un sólido tenaz resistente al choque.

Ejemplo 12

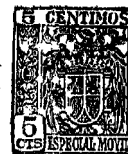
Un producto preparado con los mismos ingredientes
15 y de la misma manera que el producto del Ejemplo 6 tenía las
siguientes propiedades:

Viscosidad a 25° C. (centipoises)	1900
-SH por oxidación con yodo	8,0 %

Después de mezclar este polimercaptano (41,4 par-
20 tes) con una epoxirresina líquida (60 partes) derivada de
bisfenol-A y epiclorhidrina y que tenía un peso equivalente
epóxido de 190, aproximadamente, y una viscosidad de unos
1600 centipoises a la temperatura ambiente y 2,4,6, tris
25 (dimetilamino metil) fenol (7,0 partes) se produjo una mez-
cla que gelificó en una ampolla de 14,17 gramos a la tempe-
ratura ambiente en unos 27 minutos sin producción apreciable
de calor, dando una resina sólida tenaz.

Se preparó una segunda mezcla que contenía 41,4
partes del mismo polimercaptano, 40 partes de una epoxirresi-
30 na líquida (aproximadamente 100-150 centipoises) derivada de

253778



anilina y epiclorhidrina y que tenía un peso equivalente de 125, aproximadamente, y 7,0 partes de 2,4,6, tris (dimetil-amino metil) fenol. En una ampolla de 14,17 gramos, esta mezcla gelificó en unos 105 minutos con producción de algo de calor, a la temperatura ambiente, y no acusó turbidez ni incompatibilidad en ningún momento.

Se preparó una tercera mezcla que contenía 41,4 partes del mismo polimerceptano, 54 partes de una epoxirresina líquida viscosa (aproximadamente 270.000 centipoises) derivada de un material poliolefinico de cadena larga por epoxidación con peróxido de hidrógeno y que tenía un peso equivalente epóxido de 180, aproximadamente, y 7,0 partes de 2,4,6 tris (dimetil-amino metil) fenol. La mezcla no acusó incompatibilidad y era relativamente no reactiva a temperatura ambiente. A 119,9° C. una torta de la misma gelificó en unos 45 minutos. Después de 64 horas a 121° C., la dureza Shore A-2 medida a la temperatura ambiente fué 76, aproximadamente.

Se preparó una cuarta mezcla a partir del mismo polimerceptano (61 partes), 3,4 epoxi 6-metil ciclohexanocarboxilato (25 partes) y 2,4,6, tris (dimetil-amino metil) fenol (3 partes). Esta mezcla era clara y no acusaba incompatibilidad. A la temperatura ambiente era relativamente inactiva. La viscosidad a temperatura ambiente fué de 1850 centipoises y, después de 18 días a 25° C., era de 2900 centipoises. Al cabo de 20 horas a 120° C., se encontró que una torta de la mezcla sobre una hoja de aluminio tenía una dureza Shore A-2 de 28 a la temperatura ambiente. La Adherencia a la hoja de aluminio fué satisfactoria.

Se preparó una quinta mezcla que contenía 41,3 par

253778



tes del mismo polimercaptano y 14 partes de una epoxirresina derivada de resorcina y epiclorhidrina y que tenía un peso equivalente epóxido de 150, aproximadamente. A 147,4^o C., una torta de este material gelificó en unas 5 horas dando una resina sólida flexible.

Se preparó una sexta mezcla que contenía 25,0 gramos del mismo polimercaptano, 37,5 gramos de una epoxirresina que tenía un peso equivalente epóxido de 210, aproximadamente, preparada haciendo reaccionar novolaca con epiclorhidrina, y 310 gramos de 2,4,6 tris (dimetilamino metil) fenol. Una torta de 15 gramos de esta mezcla desprendió calor y curó formando un gel en unos 10 minutos a temperatura ambiente. La torta se coció después en un horno a 121^o C., resultando un plástico tenaz, semirrígido, con buena resistencia al choque mecánico y una dureza Shore D de 75. Se preparó una variante de esta mezcla mezclando 30 gramos del polimercaptano, 20 gramos de la epoxirresina y 1,5 gramos del catalizador de amina terciaria. Una torta de 15 gramos gelificó en unos 30 minutos a la temperatura ambiente y se curó luego a 121^o C. dando un plástico flexible, elástico, tenaz, que tenía una dureza Shore D de 25.

Ejemplo 13

Un matraz de vidrio para polimerización se provió de un condensador enfriado con agua, termómetro, agitador y camisa de calefacción y se cargó con etilenoglicol (29 gramos), ácido p-toluenosulfónico (4 gramos) y una mezcla (709 gramos) de ácidos polibásicos de peso molecular elevado obtenidos durante la fabricación de ácido sebácico. Estos ácidos tenían una longitud media de cadena de 50 átomos de carbono, un índice de ácido de aproximadamente 142,

253778



un índice de yodo de aproximadamente 55 y una viscosidad de A+ a F en la escala Gardner-Holdt cuando se midió como solución en tolueno al 70 %.

La mezcla se calentó a unos 170° C. durante 3,5 horas aproximadamente. Al final de este periodo, se aplicó un vacío y se recogieron aproximadamente 14 mililitros de H₂O. A continuación, se agregaron 86 gramos de beta-mercaptoetanol a la vasija de la reacción. La mezcla de reacción se calentó nuevamente y se eliminó condensado y otras sustancias volátiles durante un periodo adicional de 3,5 horas. Al llegar a este punto, la temperatura de la caldera era 200° C. y se habían retirado unos 26 mililitros de destilado adicional. Al llegar a este punto se tomó una muestra del producto encontrándose que tenía estas propiedades:

15	Viscosidad a 25° C. (centipoises)	5200
	-SH por oxidación con yodo	1,2 %

Para aumentar su contenido en mercaptano, se agregó una segunda carga de beta-mercapto-etanol (60 gramos) y ácido para-toluenosulfónico (2,5 gramos) sobre 420 gramos del producto anterior. La reacción se realizó a unos 90° C. durante 6,5 horas, aproximadamente, con un arrastre de material sin reaccionar y condensado al final. El producto era un líquido pardo viscoso con las siguientes propiedades:

25	Viscosidad a 25° C. (centipoises) aprox.	50.000
	-SH por oxidación con yodo	1,9 %

Se preparó una mezcla que contenía una epoxirresina (59,2 gramos) derivada de resorcina y epiclorhidrina y que tenía un peso equivalente epóxido de 150, aproximadamente, una cantidad del producto de reacción final anterior



253778

(55,2 gramos) y 2,4,6, tris (dimetilamino metil) fenol (8,3 gramos). Esta mezcla gelificó a temperatura ambiente en una ampolla de 14,17 gramos con desprendimiento de algo de calor, en 28 minutos, formando un producto resinoso duro, te
5 naz. Una torta que gelificó a temperatura ambiente tenía una dureza Shore D de 65.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Es
tados Unidos de América el 28 de noviembre de 1.958, bajo
el número 776.724 y se acoge a los beneficios del artículo
10 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre
sentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en
España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º.- Un método de preparar un ester polimercaptó
alcohílico de un ácido policarboxílico, que comprende hacer
reaccionar un mercaptalcohol que contiene hasta 10 átomos
de carbono con un ácido policarboxílico que contiene por
lo menos 18 átomos de carbono.

20 2º.- Un método según el punto 1º, en el cual di
cho alcohol es mercaptoetanol.

3º.- Un método según los puntos 1º ó 2º, en el

253778



cual dicho ácido es un ácido graso polímero o una mezcla de ácidos grasos polímeros.

5 4^a.- Un método según el punto 3^a, en el cual los ácidos grasos polímeros contienen una preponderancia de ácido dicarboxílico C₃₆.

5^a.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el ácido se hace reaccionar primero con un glicol y el producto de la reacción se hace reaccionar luego con el mercaptoalcohol.

10 6^a.- Un método según el punto 5^a, en el cual el glicol es glicol etilénico y por lo menos una parte principal de dicho ácido policarboxílico consiste en ácidos grasos polímeros.

15 7^a.- Un método para curar resinas epoxílicas, que comprende hacer reaccionar las resinas epoxílicas con el ester resultante del método de cualquiera de los puntos 1^a a 6^a.

8^a.- Un método para preparar un ester polimercapto alcohílico de un ácido policarboxílico.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

19 11 1951

P.A.