



23
255200

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLÍMEROS DE ADICIÓN LINEALES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La homopolimerización y copolimerización de N-mono-(beta-tricloro-alfa-hidroxietil)-amidas de ácidos monocetilénicamente insaturados polimerizables es conocida, compárese por ejemplo la memoria de patente francesa 1 169 005.

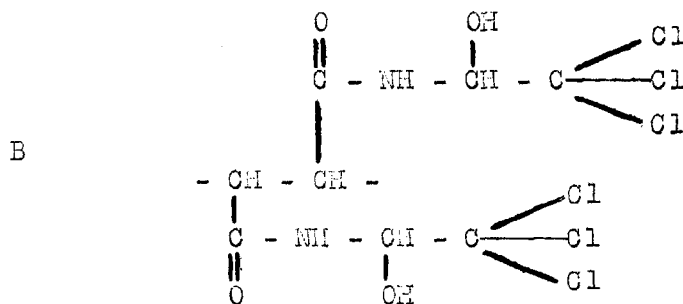
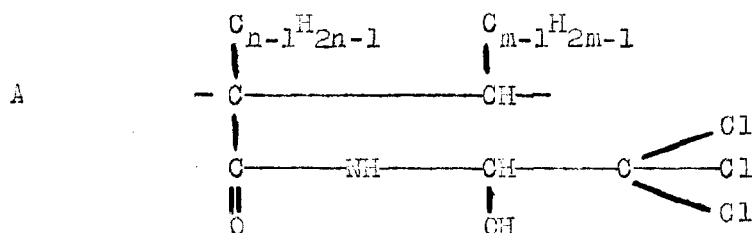
5. Ahora bien, se ha encontrado que se obtiene polimerizados mixtos particularmente valiosos, si se polimeriza las N-(beta-tricloro-alfa-hidroxietil)-amidas indicadas con tales compuestos polimerizables que presentan por lo menos un grupo amino terciario básico. Los polimerizados mixtos obtenidos representan polímeros de adición lineales que presentan elemen-
- 10.



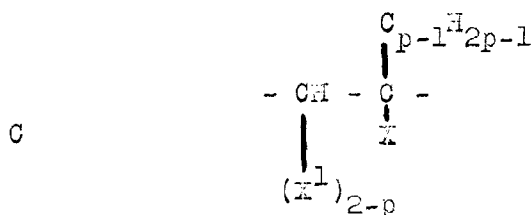
255202

tos estructurales con grupos amino básicos terciarios, y elementos estructurales con grupos de beta-tricloro-alfa-hidroxi-etilo. La presencia de estos elementos estructurales proporciona a los polimerizados mixtos propiedades particulares y valiosas. Por lo tanto, los nuevos polímeros de adición lineales consisten en elementos estructurales de las fórmulas A o B

5.



y en elementos estructurales de fórmula C



en la que significan

10. n, m y p sendos números enteros por valor de a lo sumo 2,
X el radical de un compuesto monómero copolimerizable, etilénicamente insaturado, y
X¹ preferiblemente hidrógeno, o el radical de un compues-

-3- 255200

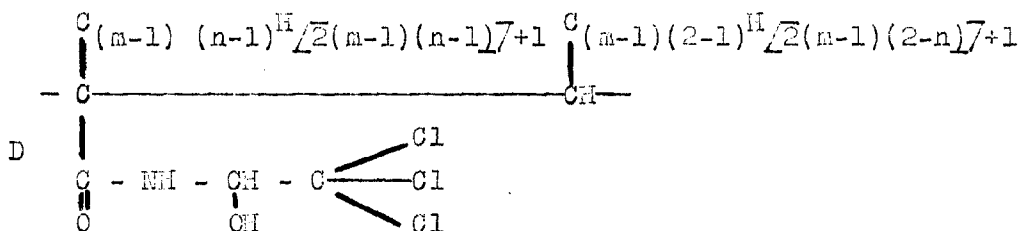


te monómero copolimerizable, etilénicamente insaturado, a cuyo efecto

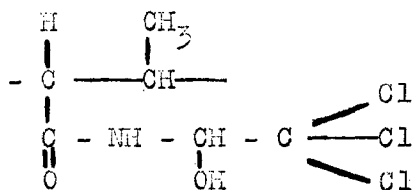
X y X¹ presentan un grupo amino terciario básico.

Los elementos estructurales de fórmula A, convenientemente

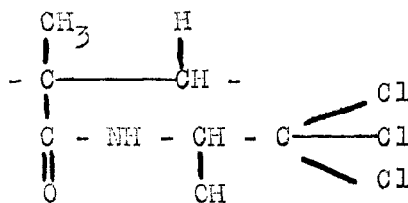
5. presentan la composición D



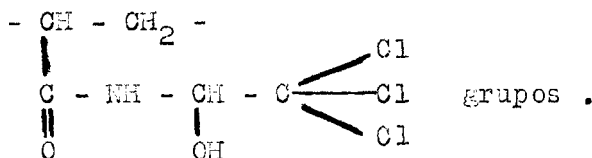
en la que m y n significan sendos números enteros por valor de s lo sumo 2. Para el caso m=2 y n=1 resulta la agrupación



y para el caso m=2 y n=2 la agrupación



10. Preferentemente los polímeros de adición contienen como elementos estructurales en la fórmula D, si m=1,



La invención, preferiblemente, se refiere a polímeros de adición que están compuestos a base de elementos estructurales de fórmula A, o bien D, y de fórmula C, a cuyo efecto

- 5 - 255200



Las amidas monómeras de fórmula (a) o (b) que sirven como materiales de partida, son accesibles mediante transposición conocida de cloral (tricloroacetaldehído) y amidas de ácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados que contienen por lo menos un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno amídico. Preferentemente, se utilice la amida de ácido N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-acrílico de fórmula

5.



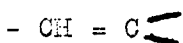
Estas amidas monómeras son obtenidas a base de amidas de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente alfa,beta-insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, en tanto que contengan un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno amídico, por ejemplo las del ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico y, particularmente, del ácido metacrílico y ácido acrílico, además, derivados monoalkilados en el átomo de nitrógeno amídico, vg. la metilamida de ácido acrílico o la etilamida de ácido metacrílico. Las N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-amidas representan, por regla general, cuerpos incoloros, bien cristalizados.

10.

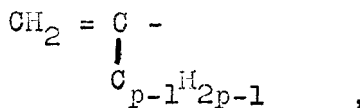
15.

20.

Como compuestos copolimerizables, monoetilénicamente insaturados, que presentan por lo menos un grupo amino terciario básico, entran en consideración compuestos con la agrupación



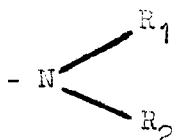
y, preferiblemente, tales con la agrupación



en la que p significa un número entero por valor de a lo sumo

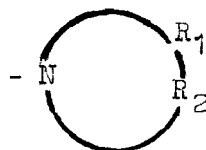


2. Los compuestos presenten por lo menos un grupo amino terciario, preferentemente de fórmula



5. en la que R_1 y R_2 signifiquen radicales hidrocarburos de 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente substituídos, preferiblemente hidroxí-substituídos o enlazados en un anillo heterocíclico.

La indicación de que los radicales hidrocarburo R_1 y R_2 pueden estar eventualmente enlazados, formando un anillo heterocíclico, significa que entran en consideración compuestos con un grupo amino terciario de fórmula



10. a cuyo efecto el anillo, convenientemente saturado, preferiblemente, está enlazado por un puente de carbono y un heteroátomo con el grupo $-CH=C<$ apto para la polimerización. Como ejemplo para ello se indica la beta-N-morfolinoetilamida del ácido acrílico.

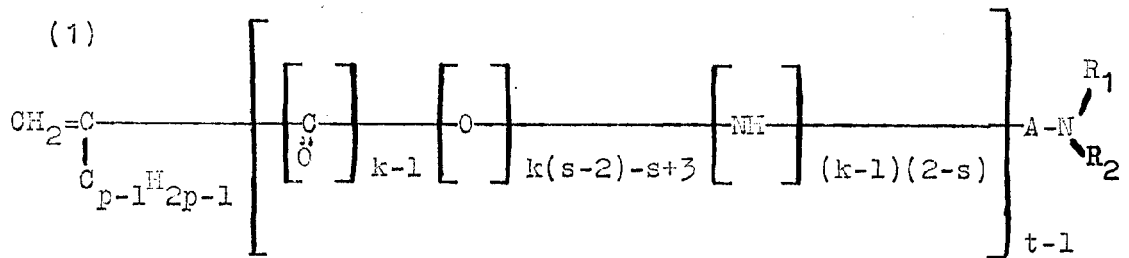
15. Como compuestos polimerizables con por lo menos un grupo amino terciario en la molécula entran en cuenta representantes de las siguientes clases de compuestos:

- a) amidas básicas o ésteres de ácidos di- o monocarboxílicos alifáticos alfa,beta-insaturados,
- 20. b) éteres vinílicos básicos,
- c) vinilheterociclos básicos,
- d) vinilarilcompuestos básicos, y
- e) alilamines con grupo amino terciario.

-7- 255200

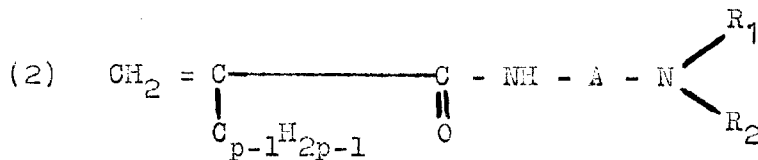


De estas clases de compuestos son apropiados, particularmente, representantes de las clases a), b), d) y e), y de ellos, preferiblemente, tales compuestos que corresponden a la fórmula general (1)

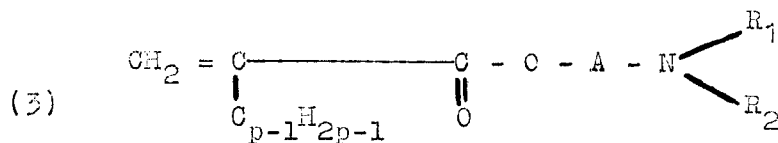


5. en la que k, t, s y p significan sendos números enteros por valor de s lo sumo 2, A un radical hidrocarburo que contiene t hasta 8-t átomos de carbono, y en la que significan R₁ y R₂ radicales hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente substituídos, o enlazados en un anillo heterocíclico.

10. Para el caso t=2, k=2 y s=1 simbolize la fórmula (1) una amida de fórmula

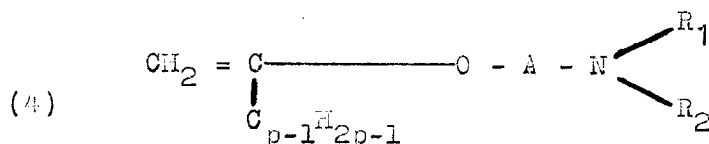


Para el caso t=2, k=2 y s=2 simbolize la fórmula (1) un éster de fórmula



Para el caso t=2, y k=1 simbolize la fórmula (1) un éter de fórmula

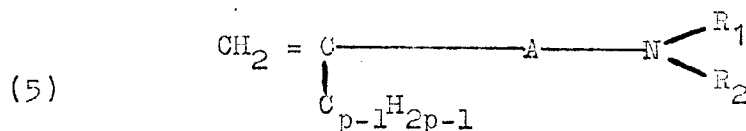
15.



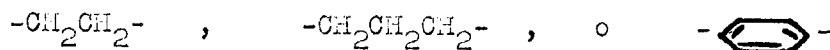
355200



Para el caso $t=1$ se obtiene en fórmula (1) siempre un compuesto vinílico de fórmula



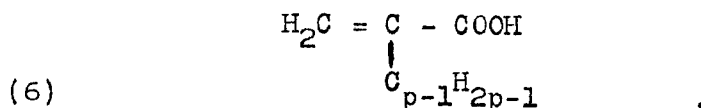
En el caso de $t=2$ [Fórmulas (2), (3) y (4)] consiste el radical hidrocarburo A en 2 a 6 átomos de carbono, pudiendo ser alifático o carbocíclico. A título de ejemplos se cita los radicales



En el caso de $t=1$ [fórmula (5)] el radical hidrocarburo A consiste en 1 a 7 átomos de carbono; puede ser alifático o carbocíclico. Como ejemplos se cita los radicales



10. Resultan particularmente bien apropiados para el presente procedimiento los representantes de las clases de compuestos a), preferentemente amidas básicas, o ésteres básicos de fórmula (2) y (3) que se derivan de ácidos monocarboxílicos alifáticos, alfa,beta-insaturados, polimerizables que en la porción amídica, o bien en la porción de éster de la molécula presentan un grupo amino terciario. Dichas amidas y ésteres básicos se derivan de ácidos monocarboxílicos polimerizables o copolimerizables con preferentemente 3 a 5 átomos de carbono, como ácido crotonico, ácido furilacrílico, o ácido alfa-cloroacrílico, pero particularmente de ácido etacrílico, ácido metacrílico y ácido acrílico, o sea de ácidos de fórmula
- 15.
- 20.

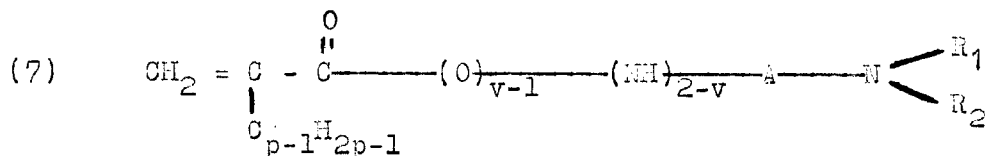


-9- 255200



en la que p significa un número entero por valor de a lo sumo 2.

Estas amidas y ésteres corresponden preferentemente a la fórmula general



5. en la que significan

p y v un número entero por valor de a lo sumo 2,

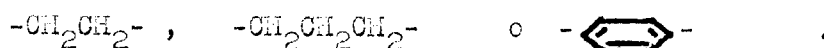
A un radical hidrocarburo que forme un puente de por lo menos dos átomos de carbono entre los heteroátomos, y

R_1 y R_2 radicales hidrocarburo, eventualmente substituídos de

10. 1 a 6 átomos de carbono que en caso dado pueden estar enlazados, formando también en un anillo heterocíclico.

Para el caso $v=1$ simboliza la fórmula una amida de un ácido copolimerizable y para el caso $v=2$ un éster correspondiente. El radical hidrocarburo A consiste preferiblemente

15. en 2 a 6 átomos de carbono, pudiendo ser alifático o carbocíclico. A título de ejemplos se indica los radicales



Como ejemplos de amidas básicas de fórmula (2), o bien (7) se cita:

gamma-dietilaminopropilamida de ácido acrílico,

20. gamma-dimetilaminopropilamida de ácido metacrílico,

gamma-di-(hidroxietyl)-aminopropilamida de ácido acrílico,

beta-dietilamino-etilamida de ácido metacrílico,

beta-dimetilaminoetilamida de ácido acrílico,

(4-dimetilaminociclohexil)-amida de ácido metacrílico,

25. (4-dimetilaminofenil)-amida de ácido acrílico,

255200



beta-N-morfolinoetilamida de ácido acrílico, y
beta-pirrolidino-etilamida de ácido acrílico.

Como ejemplos de ésteres básicos de fórmula (3), o bien (7) entran en consideración:

- 5. beta-dietilamino-etiléster acrílico,
beta-dimetilamino-etiléster acrílico,
gamma-dietilamino-propiléster metacrílico,
gamma-di-(2-cianoetil)-aminopropiléster acrílico,
gamma-di-n-butilaminopropiléster acrílico,
- 10. gamma-difenilaminopropiléster acrílico, y
(4-dietilaminofenil)-éster acrílico.

La preparación de las aminas y ésteres antes mencionados es conocida.

- Como compuestos ulteriores que pertenecen a la clase de compuestos a) han de mencionarse amidas o ésteres básicos de ácidos dicarboxílicos con 4 a 5 átomos de carbono, alifáticos, alfa,beta-insaturados. Como ácidos dicarboxílicos insaturados se indica ácido maleico, ácido itacónico, y particularmente ácido fumérico. Ejemplos para tales amidas o ésteres básicos son
- 15.
 - 20.

gamma-dimetilaminopropilamida de ácido maleico,
di-(gamma-dimetilaminopropil)-amida de ácido fumérico, y di-(beta-dietilaminoetil)-éster fumérico.

- Como ejemplos para los éteres vinílicos básicos indicados bajo b) y correspondientes a la fórmula (4), han de mencionarse éteres vinílicos con grupo amino terciario, por ejemplo tales que contienen solamente un grupo amino terciario y solo radicales alifáticos, o que contienen solamente un grupo amino terciario y, aparte de radicales alifáticos, sólo radicales heterocíclicos, o sólo uno aromático con sólo un anillo,
- 25.
 - 30.

11-25520



y eso de seis eslabones. En detalle se cita aquí viniléter beta-dietilaminoetílico,
viniléter beta-di-n-butilaminoetílico,
viniléter beta-morfolinoetílico, y
5. viniléter 4-dimetilaminofenil-(1)-etílico.

Para los vinilheterociclos básicos indicados bajo c) entran en cuenta vinilimidezoles, vinilquinolinas, como la 2-vinilquinolina y, particularmente, vinilpiridinas, como la alfa- o gamma-vinilpiridina, gamma- o delta-etil-alfa-vinilpiridina, además asimismo N-vinilcarbazol y N-(2-piridino)-acrilamida.
10.

Como ejemplos para los compuestos de vinilarilo, indicados bajo d) y correspondientes a la fórmula (5) se menciona:
2-(dimetilamino)-estireno,
15. 4-(dimetilamino)-estireno,
2-(dietilamino)-estireno,
3-(diisopropilamino)-estireno,
4-(dimetilamino)-3-metilestireno,
2,4-bis-(dimetilamino)-5-metilestireno,
20. 3-(dimetilamino)-alfa-metilestireno, y
4-(N,N-dimetilamino-metil)-estireno.

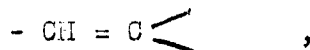
Como representantes de la clase de compuestos e) entran en consideración, particularmente, N,N-dimetilalilamina y N,N-dietilalilamina.

25. Para la preparación de los polimerizados mixtos según la invención se puede recurrir a un ulterior compuesto monómero, polimerizable, etilénicamente insaturado, que es distinto de los dos monómeros antes mencionados, es decir que no presenta ningún grupo de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-amida
30. y ningún grupo amino terciario básico. Como tales entran en

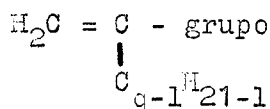
27500



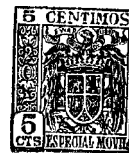
consideración, particularmente compuestos que igualmente contienen un grupo



particularmente un



- en que q significa un número entero por valor de a lo sumo 2,
5. como (a) ésteres vinílicos de ácidos orgánicos, por ejemplo acetato de vinilo, formiato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, (b) vinilalkilcetonas como vinilmetilcetona, (c) halogenuros de vinilo, como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, (d) compuestos de vinilero, como estireno y estirenos substituídos, (e) derivados de la serie de los ácidos acrílicos que presentan átomos de nitrógeno no básicos, como el nitrilo de ácido acrílico, o la amida de ácido acrílico y, preferentemente, sus derivados substituídos en el nitrógeno amídico, como la N,N-dihidroxiethylacrilamida, N-terciario-butylacrilamida y hexamethylmelamintriacrilamida, y (f) particularmente ésteres de la serie de los ácidos acrílicos, como ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido crotonico, ácido maleico o ácido fumérico, y alcoholes o fenoles que no contienen grupos amino terciarios, vg. acrilato de etilo, acrilato de butilo, o acrilato de dodecilo. Además se puede utilizar olefinas polimerizables, como isobutileno, butadieno, o 2-clorobutadieno. Preferiblemente se recurre a derivados del ácido acrílico y del ácido metacrílico (que no contienen átomos de nitrógeno básicos) y entre éstos, particularmente, a los ésteres con alcoholes alifáticos, o a las amidas N-monosubstituídas en las
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



13-255290

que un substituyente alifático está enlazado al átomo de nitrógeno amídico con un átomo de carbono primario.

5. Las proporciones cuantitativas de los monómeros sometidos a la polimerización mixta puede variar dentro de amplios límites. Por regla general, se utiliza, referido al peso total de los monómeros aplicados, un 5 a 95 por ciento en peso, preferentemente, 5 a 50, de la N-mono-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-amida insaturada y 95 a 5, preferentemente 95 - 50, del compuesto polimerizable que presenta por lo menos un grupo amino terciario básico. En el caso de polimerizados mixtos ternarios el tercer componente puede constituir hasta un 70, del peso de los monómeros que existen en total.

10. La polimerización puede tener lugar en bloque, en solución o en emulsión, a cuyo efecto son aplicadas las medidas usuales en la técnica de polimerización. Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo en solución. Como catalizadores de polimerización pueden utilizarse compuestos peroxídicos, por ejemplo ácido persulfúrico, peróxido de acetilo, peróxido de benzoílo, peróxido de benzoilacetilo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de para-mentano, peróxido de hidrógeno, percarbonatos, persulfatos, o perboratos. Además son apropiados catalizadores del tipo "radical libre" como alfa, alfa'-azodisobutironitrilo, o clorhidrato de alfa, alfa'-azo-bis-(isobutiramidina). Su adición es dosificada de modo conocido, según el transcurso reaccional deseado, o de acuerdo con las propiedades deseadas del polimerizado. Eventualmente se puede hacer reaccionar varios medios que catalizen la polimerización. El efecto de los catalizadores de polimerización puede ser intensificado mediante la reacción simultánea de calor. Para estar

15.

20.

25.

30.

255200



en condiciones de modificar la rapidez reaccional en la polimerización y el peso molecular de los polimerizados pueden ser adicionados llamados reguladores, como por ejemplo mercaptanos, termenos etc.

5. Es ventajoso, además, llevar a cabo la polimerización en ausencia de aire u oxígeno, particularmente mediante introducción de acetileno o dióxido de carbono. Además, es posible también, utilizar, aparte de los catalizadores y reguladores antes mencionados, llamados activadores. Tales activadores son, por ejemplo compuestos del azufre inorgánicos, oxidables, que contienen oxígeno, como SO_2 , bisulfito sódico, bisulfito amónico, hidrosulfito sódico, o tiosulato sódico. Por la presencia simultánea de los activadores mencionados y de los catalizadores de polimerización que ceden oxígeno se originan los llamados sistemas redox que influyen favorablemente en el proceso de polimerización. Como activadores pueden ser aplicadas, asimismo, aminas terciarias, alifáticas, hidrosolubles, como trietanolamina o dietiletanolamina.
- 10.
- 15.

20. La polimerización puede efectuarse a temperatura ordinaria; pero resulta más ventajoso polimerizar a temperatura aumentada. Son apropiadas por ejemplo temperaturas de 40 a 95°, particularmente las de 55 a 90°. En las polimerizaciones a menudo quedan libres notables cantidades de calor de modo que se debe utilizar dispositivos refrigeradores apropiados, para poder mantener las temperaturas deseadas de polimerización.
25. Esto es necesario, particularmente, cuando se polimerice una cantidad mayor a la vez. Para aprovecharse de las cantidades térmicas que van quedando libres y con objeto de poder regular fácilmente la temperatura de polimerización, se ha mostrado conveniente en la polimerización de emulsión o polimeriza-
- 30.

-15- 255200



ción de solución, en algunos casos, cargar previamente de una determinada cantidad a elaborar de una emulsión o solución solamente una parte en el conjunto de los aparatos de polimerización y hacer iniciarse la polimerización en esta parte.

5. Cuando la temperatura en esta parte de la emulsión o solución haya alcanzado una determinada altura, por ejemplo 60 - 70°, se deja afluir la restante solución fría, de tal manera que la temperatura puede ser mantenida constante. Hacia el final de la polimerización, frecuentemente, es necesario un suministro de calor exterior.
- 10.

Como disolventes para la polimerización se puede utilizar tales en los que son solubles solamente los compuestos monómeros y los polimerizados no; pero se puede utilizar también tales en los que son solubles los polimerizados. Disolventes apropiados son por ejemplo los disolventes orgánicos, como alcoholes alifáticos, acetona, cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano y benceno. Particularmente ventajosa es la realización de la polimerización en disolventes hidrosolubles. Como tales disolventes hidrosolubles entran en consideración, preferiblemente alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, como alcohol metílico, etílico, propílico e isopropílico, o mezclas de estos alcoholes.

15.

20.

25. La polimerización, convenientemente, tiene lugar bajo calentamiento, preferiblemente, a la temperatura de ebullición del disolvente y con adición de tales catalizadores que son solubles en el medio reaccional, como vg. el peróxido de laurilo, o el alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo.

30. Según la naturaleza de las condiciones de polimerización y de las sustancias de partida empleadas, son obtenidos los compuestos polímeros en forma de soluciones viscosas o de



155200

granulados. Es posible utilizar los productos que se presentan directamente durante la polimerización, sin elaboración ulterior. A menudo es preferible tratarlos previamente de modo apropiado.

5. Los polimerizados mixtos obtenibles según la invención pueden ser utilizados para las finalidades más diversas. Pueden ser aplicados generalmente toda parte, donde se aplican resinas de polimerización, o de polimerización y condensación. Los productos obtenibles, si han sido elaborados a base de
10. substancias de partida apropiadas, se prestan entre otro como medios auxiliares en las industrias textil, del cuero y papelería. Pueden servir para la producción de impregnaciones y recubrimientos, por ejemplo se puede proveer de apresto antiestático materiales textiles a base de fibras sintéticas, como
15. seda el acetato, fibras poliamídicas (Nylon), o fibras de poliacrilonitrilo ("Orlon") con compuestos apropiadamente substituídos. Diversos polimerizados son adecuados también como medios de tratamiento posterior para mejorar la solidez a lavado y agua de tinturas y estampaciones sobre material textil celulósico de colorantes directos hidrosolubles, cuya solubilidad en
20. el agua depende de la presencia de grupos de ácido sulfónico o carboxilo. Tal posttratamiento puede ser combinado también con un tratamiento posterior con sales de cobre.

- Los polimerizados obtenibles según el presente procedimiento pueden ser utilizados, además, como medio de fijación para colorantes solubles en películas fotográficas, como medio conjuntivo para pigmentos, para animalizar fibras como fijador para ceras y aceites sobre papel y cuero, como aceptores de ácido, como medios de precipitación catiónicos, como estabilizadores para polímeros que contienen cloro, en forma de fluosil-
- 25.
- 30.

-17- 255200



licatos como medio protector contra la polilla, como espesante, emulgente y medio alisador y como aglutinantes.

- Una aplicación particularmente valiosa de los polimerizados mixtos según la invención consiste en su empleo como medio de endurecimiento para los compuestos poliepoxídicos. Se prestan de un modo muy particular como aceleradores en el llamado endurecimiento de anhídridos, es decir, el endurecimiento de compuestos poliepoxídicos con anhídridos policarboxílicos. Se ha encontrado, sorprendentemente, que por adición de los polimerizados mixtos según el invento a la mezcla de poliepóxido/anhídrido o, preferentemente, mediante previo mezclado con un anhídrido policarboxílico, o con una mezcla de anhídridos se produce un endurecimiento esencialmente acelerado y que, además, los productos endurecidos poseen propiedades mecánicas excelentes y, particularmente, termoestables muy buenas. La adición de los polimerizados mixtos según el invento en su empleo en el endurecimiento de anhídridos, tiene lugar, preferentemente mediante disolución homogénea del polimerizado mixto en el anhídrido, o bien en la mezcla de anhídridos, en caso de necesidad a temperaturas aumentadas. Las mezclas obtenidas constituyen según la naturaleza del anhídrido, o bien de la mezcla de anhídridos, utilizados, mezclas homogéneas y estables al almacenamiento, líquidas o sólidas a temperatura ambiente, que pueden ser utilizadas directamente para el endurecimiento acelerado de compuestos poliepoxídicos. En comparación con las mezclas de anhídrido/amina conocidas en las que se utiliza por regla general como amina una alquilenpoliamina o tris(dimetilaminometil)-fenol como acelerador, ofrecen las presentes masas de anhídrido/polimerizado mixto la ventaja de que no son tóxicas, que las mezclas poliepoxídicas preparadas con las mismas
5.
10.
15.
20.
25.
30.

255200



- pueden ser endurecidas al vacío en virtud de la no volatilidad de los polimerizados mixtos y, particularmente, que las propiedades mecánicas y la termoestabilidad de cuerpos de colada en muchos casos son mejoradas sorprendentemente. Además, las
5. masas de anhídrido/polimerizado mixto constituyen un sistema de endurecedores de un componente con definido contenido en compuesto básico, mientras que con empleo de las aminas conocidas, por regla general, ha de aplicarse un sistema de dos componentes. Puesto que generalmente tienen que ser adicionadas
10. como acelerador solo pequeñas cantidades de un compuesto básico en el endurecimiento de anhídridos, resultan en sistemas de dos componentes en la práctica dificultades en la dosificación exacta. En virtud del empleo de los sistemas de un solo componente queda suprimida esta desventaja. El empleo de un
15. sistema de componente único como medio endurecedor ofrece en la aplicación de compuestos poliepoxicos, por consiguiente, considerables ventajas en la técnica.

- La cantidad de polimerizado mixto que es utilizada en combinación con compuesto poliepoxicos y anhídrido policarboxílico depende de la aceleración deseada y de las propiedades del polimerizado mixto, del compuesto poliepoxicos y del anhídrido, o bien de la mezcla de anhídridos. mediante apropiados ensayos previos pueden ser determinadas las proporciones cuantitativas más convenientes. Por regla general se utiliza
20. por 100 partes en peso de anhídrido policarboxílico, o bien mezcla de anhídridos, 0,05 a 10, preferiblemente 0,1 a 3 partes
25. ~~en peso de polimerizado mixto.~~ La cantidad de anhídrido depende de las condiciones usuales para el endurecimiento de anhídridos. Por regla general se utiliza 0,4 - 1,1 preferiblemente
30. 0,45 - 0,9 equivalentes de anhídrido por equivalente epoxídico.

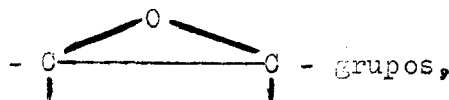
-19- 95527



En el caso de éteres poliglicídicos se utiliza, ventajosamente 0,8 a 0,9 equivalentes de anhídrido, y en el caso de poliepóxidos cicloaliféticos 0,45 - 0,7 equivalentes de anhídrido.

5. Como anhídridos policarboxílicos entran en consideración para el endurecimiento de anhídridos: anhídrido succínico, anhídrido dodecilsuccínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, dianhídrido piromelítico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilendometilentetrahidroftálico o anhídrido hexacloroendometilentetrahidroftálico, así
10. como mezclas, particularmente mezclas eutécticas de estos anhídridos.

- Como poliepóxidos son utilizados compuestos que, calculados sobre el peso molecular medio, contienen \underline{n} grupos de epóxido, a cuyo efecto \underline{n} es un número entero o quebrado mayor que 1. Como grupos de epóxido entran en cuenta, por regla general, grupos de 1,2-epóxido, es decir
- 15.



- Si el compuesto poliepoxídico consiste en un compuesto monómero y todos los grupos de epóxido están presentes invariados, entonces resultan valores en números enteros para \underline{n} como 2, 3 o 4. En el caso de poliepóxidos polímeros los compuestos poliepoxídicos pueden contener también algo de monoepóxidos monómeros, pudiendo estar presentes mezclas de poliepóxidos con peso molecular diverso de manera que la cantidad de \underline{n} grupos epoxídicos es representada por valores que no son:
20. números enteros. Por ejemplo pueden presentar los compuestos polímeros por el peso molecular medio 1,5; 1,8; 2,5 etc. grupos epoxídicos. El contenido de un compuesto en grupos epoxídicos es indicado, por regla general, mediante el número molar
- 25.



de grupos epoxídicos por kg. de compuesto epoxídico (equivalente epoxídico/kg).

Poliepóxidos apropiados son por ejemplo los siguientes:

- a)
5. Éteres di- o poliglicídílicos de compuestos di- o polihidroxicos, particularmente de polialcoholes o polifenoles.
10. Como polialcoholes entran en consideración etilenglicol, butendiol-1,4, butindiol-1,4, hexandiol-1,6, glicerina, trimetilolpropeno, pentaeritrita, productos de acumulación de óxidos de alquileo, como óxido de etileno o polialcoholes, además alcohol polialílico, alcohol polivinílico, polietilenglicoles, sorbita, manita, 1,2,4,5-tetrahidroxiciclohexano, polialcoholes, obtenidos mediante hidrogenación de aldehidos polimerizados insaturados, como acroleína, u obtenidos mediante hidrogenación de éteres poliglicídílicos de fenoles polivalentes. También son apropiados los éteres glicídílicos de metilolcompuestos, como la hexametilolmelamina, o como los alcoholes fenólicos (a base de condensación alcolina de fenol con formaldehido), vg 1-hidroxi-2,4,6-tri-(metilol)-benceno, además éteres glicídílicos de 3-(dimetilol)-4-hidroxi-5-(dimetilol)-tetrahidropirano, o 3-(dimetilol)-4-hidroxi-5-metilol-5-metil-tetrahidropirano. Los éteres glicídílicos pueden derivarse de polifenoles mononucleares como hidroquinona, resorcina, floroglucina y 1,4-dihidronaftalina, o particularmente, de polifenoles polinucleares como 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenil-dimetilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 2,2'-4,4'-tetrahidrodifenildimetilmetano, 1,1-di-(dimetilhidroxifenil)-3-di-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

21- 255200



- metilhidroxifenil-propano, 1,1,2,2-tetraquis-(hidroxifenil)-etano y di- y polifenoles obtenidos por condensación ácida de aldehidos con fenoles (novolscas), además 2,4,4-trimetil-7,2',4'-trihidroxiflavono y polirenoles, obtenidos mediante polimerización de alquencilfenoles o de fenol con divinilbenceno.
5. b) Esteres poliglicídílicos de ácidos policarboxílicos como ácido oxélico, ácido adípico, ácido maleico, ácido piromelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido naftalín-1,4-dicarboxílico y ácido cianúrico; además, ésteres poliglicídílicos de poliésteres ácidos a base de ácidos dicarboxílicos y polialcoholes, y de ácidos polisulfónicos, o bien de sus amidas, como el ácido m-bencendisulfónico.
10. c) Éteres o ésteres poliglicídílicos que son obtenidos mediante polimerización de éteres glicídílicos o ésteres glicídílicos, insaturados, como poli-(éter alilglicídílico), poli-(éter vinilglicídílico), poli-(acrilato de glicídilo), poli-(crotonato de glicídilo), y poli-(maleato de alilglicídilo), así como copolimerizados de los compuestos glicídílicos monómeros con otros compuestos polimerizables, como estireno o acrilonitrilo.
15. d) Tioéteres poliglicídílicos de politioles, por ejemplo de ditioles que son obtenidos, partiendo de halogenuros de alkilo, y polisulfuros inorgánicos, además tioéteres glicídílicos a base de 1,5-dimercaptonecano, 1,3-dimercaptobenceno, 1,4-bis-(mercaptometil)-benceno y 4,4'-ditiodifenildimetilmetano.
20. e) Compuestos poliepoxídicos, obtenidos mediante transposición de compuestos con átomos de hidrógeno activos, como polifenoles, con compuestos poliepoxídicos alifé-
- 25.
- 30.

255200



ticos presentes en exceso, como dióxido de butadieno, o éter diglicídico.

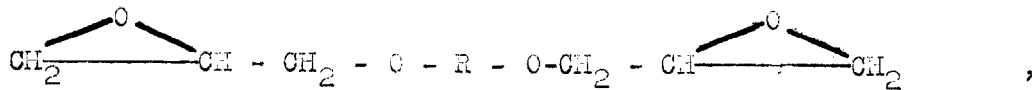
- f) Poliglicidilaminas, obtenidas preferentemente mediante deshidrogenación de productos de transposición a base de epinalógenonhidrinas y aminas primarias o secundarias, como n-butilamina, anilina, 4,4'-di-(monometilamino)-difenilmetano y 4,4'-diaminodifenilmetano o tales, obtenidas por transposición de estas aminas con éteres diglicídicos simples presentes en exceso, como éter 1,4-butan-dioldiglicídico.
- 5. g) Poliepóxidos alifáticos y, particularmente, cicloalifáticos que son obtenidos mediante epoxidación con oxígeno, particularmente con perácidos o peróxido de hidrógeno, de compuestos insaturados. Como compuestos con agrupación alifáticamente insaturada entran en consideración, particularmente, ácidos grasos insaturados y sus derivados, preferiblemente ésteres (aceites grasos, o poliésteres insaturados, por ejemplo tales del ácido maleico). Además, polímeros olefínicos insaturados como polimerizados a base de butadieno y copolimerizados a base de butadieno o isopreno y estireno, o acrilonitrilo, así como compuestos aromáticos que contienen grupos alquénico directamente, o enlazados por un átomo de oxígeno, por ejemplo productos de adición de butadieno a benceno, o fenol, así como alilfenoles o vinilbencenos. Como compuestos con agrupación cicloalifática insaturada se cita ésteres, éteres, o acetales de ácido Δ^3 -tetrahidrobenzoico, alcohol Δ^3 -tetrahidrobencílico o Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído, además ésteres de Δ^3 -ciclohexanol o acetales y ésteres de 1,1-dimetilolciclo-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



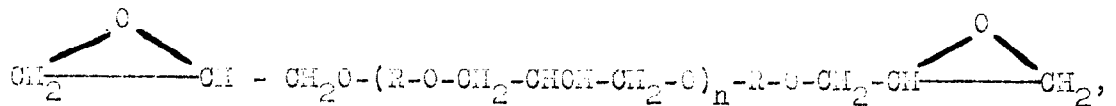
-23-255200

hexeno-3. Además entran en cuenta poliésteres del ácido Δ^3 -tetrahidroftálico, así como hidrocarburos cicloalifáticos insaturados, como ciclopentadieno, dicitropentadieno, vinilciclohexeno y 2,2-bis-ciclohexen-propeno.

5. Importancia particular tienen los éteres glicidílicos monómeros y polímeros de fenoles bivalentes que son obtenidos mediante reacción de epiclorhidrina con un fenol bivalente en medio alcalino. Los productos monómeros de esta naturaleza son representados mediante la fórmula general siguiente:



10. en la que R significa un radical hidrocarburo bivalente de un fenol bivalente. Los productos polímeros por regla general no consisten en una molécula simple única, sino en una mezcla compleja de poliésteres glicidílicos de fórmula general



15. en la que R constituye el radical hidrocarburo bivalente de un fenol bivalente, y n un número entero de la sucesión 0, 1, 2, 3 etc.

20. Miembros particularmente preferidos del grupo indicado son poliésteres glicidílicos de fenoles bivalentes y particularmente del 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetilmetano con entre 0,5 - 5,88 equivalentes epoxidicos/kg, así como un peso molecular medio de entre 500 y 3000. La preparación de estos éteres poliglicidílicos tiene lugar de modo conocido mediante transposición de los fenoles con epiclorhidrina o diclorhidrina de glicerina en presencia de la cantidad necesaria de álcali.

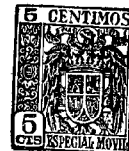


255200

- Además de los éteres poliglicídicos indicados son apropiados particularmente también compuestos ciclocalifáticos epoxidados, como ésteres o acetales del alcohol Δ^3 -tetrahidrobenzílico o del 1,1-dimetilol- β -ciclohexeno. En vez de resinas epoxídicas de naturaleza homogéneas pueden ser utilizadas, asimismo, mezclas de diferentes tipos de epoxirresinas. Por ejemplo pueden ser utilizadas mezclas de éteres poliglicídicos a base de 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano y butendiol-1,4. Además, son adecuadas epoxirresinas que contienen para la disminución de la viscosidad un diluyente reactivo, como por ejemplo éter fenilglicídico, o éter butilglicídico. Las epoxirresinas pueden contener, asimismo, emolientes como ftalato de dibutilo, o medios "diluentes" y cargas, como harina de cuarzo, caolin, harina mineral, fibras de vidrio o de amianto, así como polvo metálico, como Al, Cu, Fe o Zn.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las masas de polimerizado mixto de anhídrido y poliepóxido pueden ser utilizadas toda parte, donde se emplea epoxirresinas, vg. como medios conjuntivos, aglutinantes, masas de inmersión, masas de empastar, masas de moldeo, masas de revestimiento, resinas de laminación y, particularmente, como resinas de colada y resinas de impregnación. El endurecimiento de las masas resinosas artificiales puede tener lugar a temperatura ambiente, si bien, preferentemente, mediante calentamiento a temperatura más alta que varía según la aptitud reaccional de los componentes; por regla general esté situada entre >0 y 200° , preferentemente a $80 - 140^{\circ}$.
- 20.
- 25.

En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.



257
255 200

E J E M P L O 1.

5. 8 partes de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-metacrilamida y 12 partes de N,N-dietilaminopropilacrilamida son disueltas bajo agitación e introducción de nitrógeno a 76° en 80 partes de isopropanol. Mediante adición por porciones de un total de 0,2 partes de 2-azo-bis-isobutironitrilo en el transcurso de 10 horas es polimerizada la mezcla. Al cabo de 12 horas de tiempo reaccional es obtenida una solución pardorrojiza de baja viscosidad que presente algo de sedimento, del polimerizado mixto (polimerizado mixto A). Esta solución después de su filtración suministra, una vez embadurnada en una placa de vidrio y secada, una película pegajosa, blanda, de adherencia tenaz, clara e hidrosoluble.
- 10.

E J E M P L O 2.

15. 34,3 partes de amida de ácido N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-crotonico y 80 partes de beta-N-morfolincetilamida de ácido acrílico son disueltas en 200 partes de isopropanol. En esta solución es introducido a temperatura ambiente durante unos 30 minutos bajo agitación dióxido de carbono. Bajo débil corriente de dióxido de carbono es calentada la solución a 75 77° e iniciada la polimerización mediante adición de 0,1 parte de peróxido de lauroilo. Entonces son adicionadas 9 porciones de cada vez 0,1 parte de peróxido de lauroilo en intervalos de a dos horas de modo que se consume en total 1 parte de peróxido de lauroilo. Al cabo de unas 18 horas de duración de polimerización la solución es evaporada al vacío a 80° y el polimerizado mixto es obtenido como una masa parda, pegajosa (polimerizado mixto B).
- 20.
- 25.

E J E M P L O 3.

30. 7 partes de diamina de ácido N,N'-(beta-tricloro-alfa-

255200



- hidroxietyl)-fumérico y 133 partes de metacrilato de dietilaminoetilo en 300 partes de isopropanol son saturadas a temperatura ambiente con dióxido de carbono. Seguidamente la solución es calentada a unos 80° y reducida la corriente de dióxido de carbono. Se polimeriza mediante edición de 0,1 parte de 2-azo-bis-isobutironitrilo, a cuyo efecto tienen lugar cada 2 horas ediciones ulteriores de cada vez 0,1 parte de 2-azo-bis-isobutironitrilo. En total es consumido 1 parte de 2-azo-bis-isobutironitrilo y la duración de polimerización es de 24 horas.
5. El polimerizado mixto después de la evaporación de la solución al vacío a 80° está presente como masa viscosa (polimerizado mixto C).
- 10.

EJEMPLO 4.

- 40 partes de acrilamida de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etilo), 30 partes de 4-vinilpiridina, y 30 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo en 200 partes de etanol son polimerizadas del modo indicado en el ejemplo 3 con empleo de en total 1 parte de 2-azo-bis-isobutironitrilo durante 22 horas a 70 - 75°. La solución suministra después de la evaporación al vacío a 60° el polimerizado mixto como un polvo pardorrojizo (polimerizado mixto D).
- 15.
- 20.

EJEMPLO 5.

- 20 partes de acrilamida de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxietyl), 20 partes de dimetilalilamina y 60 partes de estireno en 200 partes de etanol son polimerizadas con edición de en total 1 parte de 2-azo-bis-isobutironitrilo y 1 parte de peróxido de lauróilo, del modo descrito en el ejemplo 3, durante 48 horas a 50 - 65°. Después de la expulsión del disolvente al vacío a 60° se presenta el polimerizado mixto como polvo amarillo claro (polimerizado mixto E).
- 25.
- 30.



- 27 - 255200

EJEMPLO 6.

5. 45 partes de acrilamida de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etilo), 30 partes de 4-(dimetilamino)-estireno, y 75 partes de acrilato de dodecilo en 300 partes de etanol son polimerizadas con adición del catalizador mencionado en el ejemplo 3 y del modo descrito en el mismo durante 26 horas a 75°. Después de la evaporación del disolvente al vacío a 70° se obtiene un polimerizado mixto a modo de miel (polimerizado mixto F).

EJEMPLO 7.

10. 60 partes de acrilamida de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etilo), 40 partes de dietanolaminopropilacrilamida y 100 partes de acrilamida de N-ciclonexilo-N-beta-hidroxipropilo en 300 partes de metanol son polimerizadas con adición de en total 2 partes de peróxido de lauroilo del modo descrito en el ejemplo 2 durante 24 horas a 65°. El polimerizado mixto es obtenido como masa pegajosa a modo de miel, después de la evaporación de la solución al vacío a 60° (polimerizado mixto G).

EJEMPLO 8.

20. 235 partes de metacrilamida de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etilo) y 19,5 partes de clorhidrato de fumarato de di-(beta-dimetilaminoetilo) en 425 partes de etanol son calentadas bajo nitrógeno y agitación a unos 30°. Por adición de 0,3 partes de 2-azo-bis-isobutironitrilo es iniciada la polimerización. Posteriores adiciones de 0,3 partes de 2-azo-bis-isobutironitrilo tienen lugar cada dos horas. En el transcurso de la polimerización se va precipitando paulatinamente el polimerizado mixto. Después de 20 horas de duración de polimerización la solución es enfriada, el precipitado es separado por filtración y dispersado en una solución de 6,5 partes de hidróxido potásico en 300 partes de agua. El polimerizado mixto, seguidamente es separado por filtración, lavado con agua y secado al vacío.



255200

a 50°.

- En los ensayos seguidamente son descritas las propiedades de compuestos poliepoxídicos endurecidos, a cuyo efecto es utilizado como medio endurecedor un anhídrido policarboxílico, o bien una mezcla de anhídridos policarboxílicos con adición de polimerizados mixtos según la invención. A ello, por regla general, es disuelto homogéneamente el polimerizado mixto exento de disolvente, eventualmente bajo calentamiento en anhídrido policarboxílico después de lo cual es adicionada la composición de anhídrido/polimerizado mixto a los compuestos poliepoxídicos. La copulación tiene lugar, en el caso de poliepóxidos líquidos a temperatura ambiente, mediante simple mezclado y, en el caso de resinas poliepoxídicas, sólidas a temperatura ambiente, mediante mezclado en la resina licuada por calentamiento.
- 5.
- 10.
- 15.

Los ensayos I se refieren al endurecimiento de poliepóxidos con empleo de polimerizado mixto A del ejemplo 1, los ensayos II con empleo de los polimerizados mixtos B, C, D, E, F y G de los ejemplos 2, 3, 4, 5, 6 y 7.

Ensayos I

20. Como polimerizado mixto es utilizado en todos los ensayos el producto A descrito en el ejemplo 1 (40% de metacrilamida de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxietilo) y 60% de la N,N-dietilaminopropilacrilamida)



(a) Tabla I. Preparación de piezas de colada a base de éteres poliglicídicos del 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano

Ensayo nº	100 partes de compuesto xídico tipo	Anhídrido policarboxílico		Partes de polimerizado mixto por 100 partes de ácido polilicarbóxico	Duración de uso a 1200 en minutos	Resistencia a la flexión VSM kg/mm ²	Resistencia a la flexión VSM kg/cm ²	Absorción de agua; 4 días a temperatura ambiente (en partes)	Resistencia al calor según Martens
		tipo	partes por 100 partes de compuesto poliepoxídico, correspondiente a:						
1	V	P	65	0	160	15,4	16,6	0,20	103
2	V	P	65	1	27	12,8	15,5	0,21	115
3	V	P	65	2	15	15,2	18,5	0,21	109
4	II	P	32	0	75	12,8	24,3	0,25	95
5	II	P	32	0,5	37	12,4	24,8	0,29	106
6	II	P	32	1	26	12,7	23,1	0,26	105
7	II	P	32	2	17	12,5	24,1	0,26	104
8	II	P		0	80	14,1	20,3	--	97
9	II	P		1	39	14,1	24,0	--	107
10	II	PT	33	0	79	12,6	18,9	0,22	82
11	II	PT	33	0,1	76	12,7	23,8	0,23	85
12	II	PT	33	0,5	58	11,7	24,4	0,26	93
13	II	PT	33	1	27	11,3	16,5	0,26	93
14	VK	PTH	68	0	480		13,4		49
15	VK	PTH	68	0,5	52		10,9		83
16	VK	PTH	68	1	24		11,0		83
17	V	MNA	78	0	720	9,8	11,2	0,14	41
18	V	MNA	78	0,1	325	15,3	11,4	0,21	75
19	V	MNA	78	0,2	148	15,3	9,1	0,34	103
20	V	MNA	78	0,5		13,8	10,3	0,25	123

-30-255200

22 EN



Leyenda:

- II: éter poliglicídico, sólido a temperatura ambiente, del 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano con 2,5 epoxiequivalentes/kg
5. V: éter poliglicídico, líquido a temperatura ambiente, del 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano con 5,2 epoxiequivalentes/kg
- VK: éter poliglicídico según V con una porción de 15% en peso de éter cresilglicídico
10. P: anhídrido ftálico
- PT: mezcla de 35 partes de anhídrido ftálico y 65 partes de anhídrido tetrahidroftálico
- PTH: mezcla de 9 partes de anhídrido ftálico, 13 partes de anhídrido tetrahidroftálico y 78 partes de anhídrido hexahidroftálico
15. MNA: anhídrido metilendometilentetrahidroftálico.

- El endurecimiento de las piezas de colada tiene lugar en los ensayos 1 a 13 cada vez durante 20 horas a 120°, en los ensayos 14 - 16 cada vez durante 20 horas a 70°, y durante 20 horas a 120°; en los ensayos 17 a 20 cada vez durante 20 horas a 120° y 15 horas a 150°.
- 20.

b)

T A B L A 2

- Producción de películas sobre placas de vidrio a base de éteres poliglicídicos del 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano.
- 25.

- En todos los ensayos son aplicadas en capa delgada 5 partes de un éter poliglicídico, líquido a temperatura ambiente, del 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano (5,2 epoxiequivalentes/kg) mezclado con 7,5 partes de polimerizado mixto A a temperatura ambiente, bajo formación de película.
- 30.



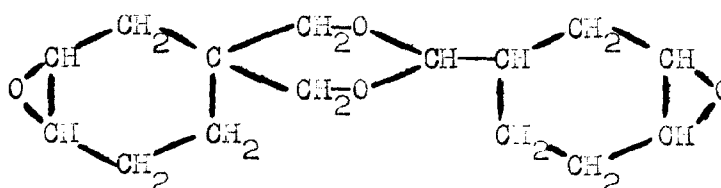
Tiempo de endurecimiento a 120° en minutos	Estabilidad con reacción de una hora a temperatura ambiente de			
	Acetona	HCl 1-n	NaOH 5-n	agua
30	buena	buena	buena	buena
60	buena	buena	buena	buena
120	buena	buena	buena	buena
300	buena	buena	buena	buena
720	buena	buena	buena	buena

Los ensayos Nº 1 y 2, 4 y 5, 8 y 9, 10 y 12, 14 y 15, así como 17 y 20 de la Tabla I enseñan el sorprendente aumento de la termoestabilidad de las piezas de colada (resistencia al calor según Martens) con simultáneo endurecimiento acelerado (duración de uso a 120°). De la Tabla 2 resulta que las películas presentan una buena resistencia a los productos químicos ya con un tiempo de endurecimiento de solamente 30 minutos. Estas películas poseen, además, sorprendentemente una muy buena adherencia y una excelente dureza superficial con flexibilidad muy buena.

5.
10.

(c) Tabla 3. Producción de piezas de colada y conglomeraciones con empleo de un poliepoxiacetal cicloalifático.

15. Mediante epoxidación de un acetal a base de Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído y 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3 con ácido peracético es obtenido un compuesto poliepoxídico de fórmula



Pruebas de un compuesto poliepoxídico de esta natura-



leza con un contenido epoxídico de unos 5,1 equivalentes-gramo por kg son fundidas con anhídrido ftálico como medio endurecedor a 120 - 130°, a cuyo efecto son utilizados cada vez por 1 equivalente de grupos de epóxido 0,45 (pruebas 1 y 2), 5. o bien 0,65 (pruebas 3 y 4), o bien 1,0 (pruebas 5 y 6) equivalente de grupos de anhídrido.

Con las pruebas 1, 3, y 5 es adicionada una mezcla de endurecedores-activadores, obtenida mediante disolución homogénea a unos 130 de una parte del polimerizado mixto A 10. exento de disolventes en 100 partes de anhídrido ftálico.

Cada vez una primera fracción de las mezclas es colada en moldes de aluminio (40 x 10 x 140 mm) e aproximadamente 120 - 130° y endurecida uniformemente durante 20 horas a 120°. Cada vez una segunda fracción es utilizada para la realiza- 15. ción de las conglutinaciones. Para la aplicación mencionada en último lugar, chapas de aluminio desengrasadas y pulidas, obtenibles bajo la denominación de "Anticorodal B" (170 x 25 x 1,5; solepado 10 mm) son conglutinadas y endurecidas uniformemente durante 20 horas a 120°.

20. El acortamiento de los tiempos de gelificación y las ventajas esenciales de las propiedades de los cuerpos de colada endurecidos y de las conglutinaciones son visibles en el empleo del polimerizado mixto (pruebas 1 3 y 5) según la invención.



Prueba	1	2	3	4	5	6
Partes de polimerizado mixto A por 100 partes de anhídrido ftálico	1	0	1	0	1	0
partes de anhídrido ftálico por 100 partes de compuesto poliepoxídico	40,6	40,6	58,8	58,8	90,3	90,3
equivalentes de grupos de anhídrido por equivalente de grupos epoxídicos	0,45	0,45	0,55	0,55	1	1
Tiempo de gelificación a 120° en minutos	26	126	21	132	19	127
resistencia a la flexión por impacto en kg/cm ²	4,9	4,4	7,3	6,9	6,2	8,9
resistencia a la flexión kg/mm ²	5,2	5,0	7,8	9,0	7,3	7,2
resistencia al calor según martens DIN °C	174	114	137	91	177	61
resistencia al cizallamiento por tracción kg/mm ²	0,75	0,95	1,2	0,75	1,0	0,65

Por lo tanto se obtiene, con adición del polimerizado mixto según la invención, resistencias al calor muy elevadas bajo condiciones de endurecimiento relativamente suaves. Puesto que asimismo son buenas las propiedades mecánicas de los productos endurecidos, en atención a las resistencias al calor elevadas, estas combinaciones de polimerizado mixto-anhídrido-resinas epoxídicas son excelentemente apropiadas para laminados de fibras de vidrio y como resina de aislamiento, o bien de colada, o bien de impregnación para la industria eléctrica.



(d) Elaboración de piezas de colada con empleo de una mezcla de un éter poliglicidílico del 4,4'-dihidroxidifenilpropano y de un poliepoxicetal cicloalifático.

5. 50 partes del compuesto poliepoxicetal cicloalifático antes descrito son mezcladas a temperatura ambiente con 50 partes de la resina de éter poliglicidílico V (compárese la Tabla I).

10. En una primera prueba la mezcla de resina poliepoxicetal así obtenida es tratada con una mezcla de endurecedor/ acelerador que contiene por 100 partes de anhídrido ftálico 1 parte del polimerizado mixto A, exento de disolvente, a cuyo efecto se utiliza por 1 equivalente de grupos epoxídicos 1 equivalente de grupos de anhídrido.

15. En una segunda prueba se procede como en la prueba 1, con la excepción de que no se utiliza juntamente ningún polimerizado mixto.

Las mezclas son coladas en moldes de aluminio (40 x 10 x 140) y endurecidas homogéneamente durante 20 horas a 120°.

Pruebas	1 con polimerizado mixto	2 sin polimerizado mixto
Tiempo de gelificación a 120° en minutos	22	77
resistencia a la flexión por im- pacto cmkg/cm ²	6,5	8,8
resistencia a la flexión kg/mm ²	7,5	7,5
resistencia al calor según Mar- tens DIN °C	158	69
resistencia al cizallamiento por tracción kg/mm ²	1,1	1,1

-35- 355200



(e) Elaboración de piezas de colada y conglomeraciones con empleo de un éster poliglicidílico del ácido tereftálico.

Si se utiliza una resina poliepoxicida preparada mediante condensación alcalina de ácido tereftálico y epíclorhidrina ("Metallon 130" de la firma Henkel) con un contenido epoxídico de unos 3,26 equivalentes-gramo de grupos epoxídicos, por Kg, y 0,85 equivalentes de grupos de anhídrido por equivalente de grupos epoxídicos, entonces son logrados los siguientes tiempos de gelificación y propiedades de los cuerpos de colada endurecidos.

5.

10.

Prueba	1	2
Partes de polimerizado mixto A por 100 partes de anhídrido ftálico	1	0
tiempo de gelificación a 120° en minutos	7	23
resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm ²	8,3	7,7
resistencia a la flexión kg/mm ²	11,5	11,2
resistencia al calor según Martens DIN °C	73	67

Una segunda porción de las mezclas antes obtenidas es utilizada para la producción de conglomeraciones. Para la aplicación citada en último lugar, son conglomeradas del modo antes descrito chapas de aluminio y las conglomeraciones son endurecidas homogéneamente durante 20 horas a 120°.

15.

20.

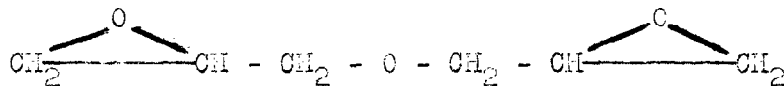
Con empleo simultáneo del polimerizado mixto las conglomeraciones presentan una resistencia al cizallamiento por tracción de 2,2 kg/mm², mientras que sin la adición de polimerizado mixto se logra sólo una resistencia al cizallamiento de tracción de 1,35 kg/mm².

(f) Elaboración de piezas de colada con empleo del éter diglicidílico.



255200

Se utiliza un éter diglicídico alifático de fórmula



con un contenido epoxídico de 14,9 equivalentes-gramo de grupos epoxídicos por kg.

5. Además, se utiliza en lugar del anhídrido ftálico una mezcla de anhídridos policarboxílicos, consistente en 35% de anhídrido ftálico y 65% de anhídrido tetrahidroftálico, disolviendo la mezcla de endurecedor-acelerador, o bien el endurecedor, a unos 80° en éter diglicídico, a cuyo efecto se utiliza por 1 equivalente de grupos epoxídicos 0,85 equivalentes de grupos de anhídrido.
- 10.

- La mezcla obtenida de este modo se presta, a consecuencia de la viscosidad muy baja, particularmente, como resina de impregnación, pudiendo ser empleada, alargada con las cargas usuales como harina de tiza, harina de pizarra, harina de cuervo, serosil, caolín, cemento, mica o fibras o polvo de vidrio, como masas de colada, de empastar o de moldeo.
- 15.

- El endurecimiento es llevado a cabo en dos fases siendo endurecido el efecto, primero durante 12 horas a 80° y luego durante 20 horas a 120°. Las ventajas obtenibles con ello se aprecian por el resumen siguiente.
- 20.

Prueba	1	2
Partes de polimerizado mixto A por 100 partes de mezcla de anhídridos ftálicos	1	0
tiempo de gelificación a 80° en horas	4,5	25
resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm ²	>20,4	12,1

-37- 255200



resistencia a la flexión kg/mm^2	15,4	7,9
resistencia al calor según Martens DIN $^{\circ}\text{C}$	79	31
resistencia al cizallamiento por tracción kg/mm^2	0,9	0,4

(g) Elaboración de piezas de colada con empleo de un éter poliglicidílico de la resorcina.

100 partes de una resina a base de resorcina/éter poliglicidílico líquida preparada mediante condensación alcalina de resorcina con epiclorhidrina, con un contenido epoxídico de unos 7,46 equivalentes-gramo de grupos epoxídicos por kg, son disueltas de modo homogéneo con 94 partes de una mezcla de endurecedor-acelerador, consistente en 93 partes de anhídrido ftélico y 1 parte del polimerizado mixto a $120 - 130^{\circ}$ (prueba 1) y colada en tubos de aluminio. En una segunda prueba se procede del mismo modo, si bien sin empleo del polimerizado mixto.

Prueba	Tiempo de gelificación a 120° en minutos	Resistencia a la flexión kg/mm^2 endurecimiento	
		20 horas a 120°	24 horas a 140°
1 con polimerizado mixto	15	16,1	17,3
2 sin polimerizado mixto	83	9,9	14,9

(h) Elaboración de piezas de colada con empleo de una poliglicidilamina.

Mediante tratamiento alcalino de un producto de condensación a base de 1 mol de anilina y por lo menos dos moles de epiclorhidrina es preparada una epoxiresina, líquida a temperatura ambiente, con un contenido epoxídico de 8,3 equi-



503200

5. volantes-grano de grupos de epóxido por kg. 1 parte del polimerizado mixto A es disuelta en 100 partes de un agente de endurecimiento insensible a la humedad, líquido a temperatura ambiente, que es obtenido mediante transposición en caliente de 15 partes de éter cresilglicídico con 100 partes de una mezcla de anhídridos policarboxílicos consistente en 78% de anhídridos hexahidro-, 13% de tetrahidro- y 9% ftálico, a unos 120°.

10. En una primera prueba es mezclada una parte de la poliglicidilamina con 1 parte de la mezcla anterior de endurecedor-acelerador a temperatura ambiente, mientras que en una segunda prueba no se utiliza juntamente el polimerizado mixto según la invención.

15. Las mezclas de resina de colada así obtenidas son coladas del modo antes descrito en tubos de aluminio y endurecidas, primero durante 3 horas a 70° y, seguidamente, durante 20 horas a 120°.

20. Los tiempos de gelificación a 70° y las propiedades de los cuerpos de colada están resumidos en la siguiente tabla.

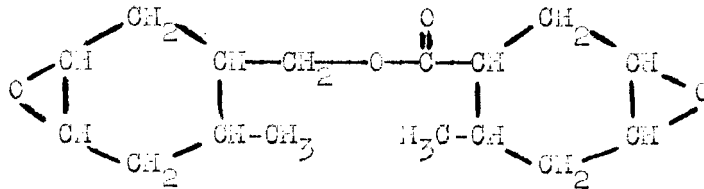
Prueba	1 con polimerizado mixto	2 sin polimerizado mixto
Tiempo de gelificación a 70° en horas	8,5	8,5
resistencia a la flexión por impacto calkg, cm ²	10,9	10
resistencia al calor según Bertens DIN °C	47	46



-39- 255250

(i) Tabla 4. Producción de piezas de coleda con empleo de un poliepóxido cicloclofático.

Pruebas de un éster poliepoxídico cicloclofático de fórmula



("EP 201" de la firma Union Carbide Corp.)

5. con un contenido epoxídico de unos 8,44 equivalentes-gramo de grupos epoxídicos por kg. son fundidas con anhídrido ftálico como endurecedor a 120 - 130°, utilizando el efecto cada vez por 1 equivalente de grupos epoxídicos 0,65 (pruebas 1 y 2), o bien 1,0 (pruebas 3 y 4) equivalentes de grupos de anhídrido.
- 10.

En las pruebas 1 y 3 es utilizado una mezcla de endurecedor-acelerador consistente en 1 parte del polimerizado mixto A en 100 partes de anhídrido ftálico.

15. Las mezclas de resina de coleda así obtenidas son coladas en moldes de aluminio (40 x 10 x 140 mm) a unos 120 - 130° y endurecidas homogéneamente durante 20 horas a 120°.

Las ventajas de las combinaciones según el invento se aprecian por el resumen siguiente.

Pruebas	1	2	3	4
Partes de anhídrido ftálico por 100 partes de compuesto poliepoxídico	61,9	61,9	95,2	95,2
equivalente de grupos de anhídrido por equivalentes de grupos epoxídicos	0,65	0,65	1,0	1,0
partes de polimerizado mixto A por 100 partes de anhídrido ftálico	1	0	1	0

255206



tiempo de gelificación a 120° en minutos	28	67	26	71
resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm ²	6,0	5,3	6,0	9,3
resistencia a la flexión kg/mm ²	4,5	4,7	5,5	6,5
resistencia al calor según Martens DIN °C	150	130	155	79

Ensayos II

Se recurre a los siguientes polimerizados mixtos descritos según la invención como aceleradores para el endurecimiento de anhídridos de compuestos poliepoxídicos:

Polimerizado mixto B del ejemplo 2	30% de amida de ácido N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-crotonico y 70% de beta-N-morfolinoetilamida de ácido acrílico
polimerizado mixto C del ejemplo 3	5% de diamida de ácido N,N'-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-fumérico y 95% de metacrilato de dietilaminoetilo
polimerizado mixto D del ejemplo 4	40% de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-acrilamida 30% de vinilpiridina y 30% de metacrilato de dimetilaminoetilo
polimerizado mixto E del ejemplo 5	20% de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-acrilamida 20% de N,N-dimetilalilamina y 60% de estireno
polimerizado mixto F del ejemplo 6	30% de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-acrilamida, 20% de 4-dimetilaminoestireno y 50% de dodecilacrilato
polimerizado mixto G del ejemplo 7	30% de N-(beta-tricloro-alfa-hidroxi-etil)-acrilamida, 20% de dietanolamino-propilacrilamida y 50% de N-ciclonexil-N-beta-hidroxi-propil-acrilamida.

5. e) Cada vez una parte de los polimerizados mixtos exentos de disolvente, antes relacionados, son disueltos homogéneamente en 100 partes de anhídrido ftálico a unos 130°. Las mezclas de endurecedor-acelerador así obtenidas son di-

- 41 - 255200



sueltas a unos 120 - 130° en la resina de éter poliglicídico II, indicada en la Tabla I, a cuyo efecto se utiliza por 1 equivalente de grupos epoxídicos 0,85 equivalentes de grupos de anhídrido.

5. Las mezclas son coladas del modo antes descrito en moldes de aluminio y seguidamente endurecidas durante 20 horas a 120°.

En el resumen siguiente están relacionados los tiempos de gelificación y las propiedades de los cuerpos de colada endurecidos.

10.

Prueba	1	2	3	4	5	6	7
Partes de polimerizado mixto por 100 partes de anhídrido ftélico	0	1	1	1	1	1	1
polimerizado mixto	-	B	E	D	C	F	G
partes de anhídrido ftélico por 100 partes de resina poliepoxídica II	32	32	32	32	32	32	32
tiempo de gelificación a 120° en minutos	75	25	40	16	25	35	34
resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm ²	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>21,2
resistencia a la flexión kg/mm ²	12,8	13,1	14,0	13,8	13,7	14,4	13,1
resistencia al calor según Bertens DIN °C	95	102	104	106	106	97	100

b) 0,32 partes del polimerizado mixto E exento de disolvente, preparado según el ejemplo 5, son disueltas a unos 130° en 100 partes de la resina de éter poliglicídico II indicada en la tabla 1. En la mezcla de resina epoxídica y acelerador así obtenida son disueltas a 120 - 130° 32 partes

15.



2552

de anhídrido ftálico.

Una primera porción es colada del modo antes descrito en tubos de aluminio y endurecida durante 20 horas a 120°.

5. El tiempo de gelificación de esta mezcla de resina de colada es de 38 minutos a 120° y el cuerpo de colada endurecido así obtenido presenta una resistencia al calor de 102°.

10. Una segunda porción de la mezcla anterior es vertida sobre placas de vidrio en capas de aproximadamente 1 mm de espesor, siendo endurecido durante 20 horas a 120°. La película obtenida presenta una excelente adherencia en la base y queda al cabo de una duración reaccional de una hora a temperatura ambiente resistente a ácido sulfúrico 5-n, lejía de sosa 5-n, agua, acetona y clorobenceno.

15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se reciba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20.

-43-



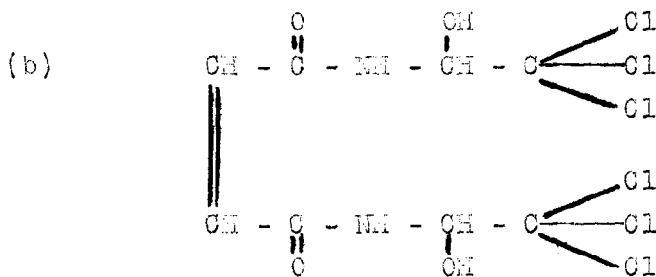
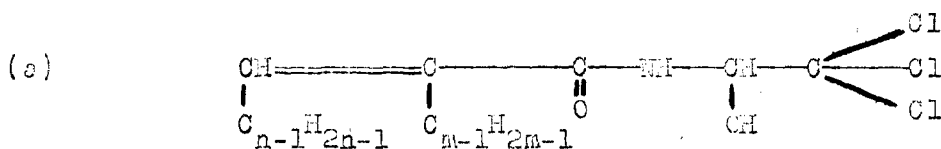
NOTA

255200

Descripto el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 68 645 del 23 de Enero de 1959 y nº 81 988 del 18 de Diciembre de 1959 existiendo en ambas unidad de invención:

5.

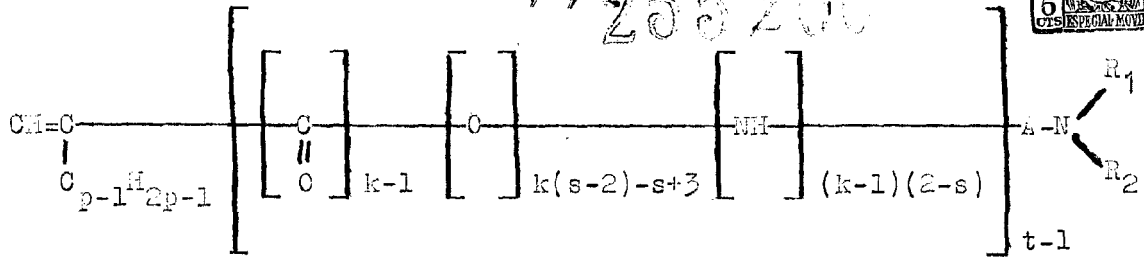
1. Procedimiento para la preparación de polímeros de adición lineales, caracterizado porque se polimeriza, con ayuda de catalizadores de polimerización N-mono-(beta-tricloro-alfa-hidroxietil)-amidas de fórmula general (a) o (b)



10. en las que n y m significan sendos números enteros por valor de a lo sumo 2, con compuestos etilénicamente insaturados, copolimerizables, que presentan por lo menos un grupo amino terciario básico.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza como compuesto copolimerizable con por lo menos un grupo amino terciario básico un compuesto de la naturaleza que corresponde a la fórmula general

-44-255200



en la que significan

k, t, s y p sendos números enteros por valor de s lo sumo 2,

- 5. A un radical hidrocarburo divalente que presenta t hasta s-t átomos de carbono, y en la que R₁ y R₂ signifiquen radicales hidrocarburo de 1 a 6 átomos de carbono eventualmente substituidos o unidos en un anillo heterocíclico.

- 10. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se polimeriza la gamma-dietilaminopropilamida de ácido acrílico como compuesto básico.

- 4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se polimeriza éster beta-dietilaminoetílico de ácido metacrílico como compuesto básico.

- 15. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza la amida de ácido N-(beta-tricloro-alfa-hidroxietil)-acrílico.

- 20. 6. Procedimiento según el cual se obtienen mezclas endurecibles que contienen un compuesto poliepoxídico y como agente de endurecimiento un compuesto polímero preparado según una de las reivindicaciones 1 a 5.

- 25. 7. Procedimiento según el cual se obtienen mezclas endurecibles que contienen un compuesto poliepoxídico, un anhídrido policarboxílico y como acelerador un compuesto polímero preparado según una de las reivindicaciones 1 a 5.



255 200

8. Procedimiento en el que para la elaboración de productos endurecidos a base de compuestos poliepoxídicos, se caracteriza porque se endurecen éstos con polimerizados mixtos según las reivindicaciones 1 a 5.
9. Procedimiento en el cual para la elaboración de productos endurecidos a base de compuestos poliepoxídicos y anhídridos policarboxílicos, caracterizado porque el endurecimiento tiene lugar con una mezcla a base de un polimerizado mixto preparado según una de las reivindicaciones 1 a 5, y de un anhídrido policarboxílico.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9 caracterizado porque el endurecimiento tiene lugar en presencia de un polimerizado mixto a base de emulsión de ácido N-mono-(beta-tricloro-alfa-hidroxietil)-acrílico.
11. Procedimiento para la preparación de polímeros de adición lineales.

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

Madrid, a 22 de Enero de 1950

CIBA SOCIEDAD ANÓNIMA.

p. a.

MANUEL GARCÍA

tr-jpt
a/rm.