



263217

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR COMPOSICIONES PERFECCIONADAS DE EPOXIPOLI-BUTADIENO DE FRAGUADO TERMICO, a favor de la entidad FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad estadounidense, residente en Nueva York, 161 East 42nd Street, (Estados Unidos).

- - - - -

La presente invención se refiere a nuevos compuestos resinosos, a través de sus procedimientos de obtención, de fraguado térmico, y nuevos productos obtenidos mediante la reacción de polímeros de dieno epoxidizado con procedimientos de curado nuevos y perfeccionados, que constituyen una unidad de invención.

Es bien sabido que varias estructuras poliméricas que contienen grupos epoxi, en los que un átomo de oxígeno enlaza átomos de carbono adyacentes, pueden curarse haciendo reaccionar a estos polímeros con agentes de curado polifuncionales, para obtener productos poliméricos de en-

5

10

2-263217

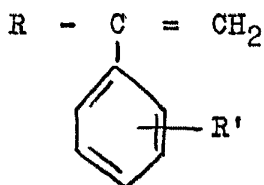


lace transversal, dotado de un peso molecular muy elevado. También resulta conocido que los polímeros y los copolímeros de butadieno y otros dienos, pueden epoxidizarse y que el curado de estos dienos epoxidizados ha sido el motivo sobre el cual se han basado muchas investigaciones recientes, con objeto de obtener productos con un peso molecular elevado. Cada uno de los varios tipos de agentes de curado que pueden utilizarse para curar las resinas que contienen epoxi, ofrece ciertas ventajas y, recíprocamente, cada uno lleva consigo diversas desventajas cuando se trata de aplicaciones particulares. Resulta de especial interés en el curado de epoxipolibutadienos su comportamiento con ácidos carboxílicos y anhídridos, ya que estos agentes de curado reaccionan rápidamente y en condiciones relativamente suaves con los epoxipolibutadienos. Estos compuestos se describen en las publicaciones técnicas al efecto.

También se ha propuesto preparar compuestos perfeccionados de epoxipolibutadieno curados por medio de una combinación de anhídridos carboxílicos y alcoholes polihídricos alifáticos en presencia de un agente iniciador de radical libre.

De conformidad con la presente invención, se obtienen compuestos perfeccionados de epoxipolibutadieno de fraguado térmico mediante la formulación y el curado de epoxipolibutadienos con una mezcla de curado que contenga un anhídrido dicarboxílico no saturado con un enlace doble polimerizable, o una combinación del citado anhídrido y un alcohol polihídrico, un agente iniciador de radical libre y un éster dialílico de un ácido dicarboxílico carbocíclico saturado o no, o un derivado de benceno de vinilo que tenga la fórmula que se expresa en la página siguiente

233217



45 en la que R y R' pueden ser cada una hidrógeno o radical de metilo.

La resina base para la mezcla de que tratamos es un polímero líquido o copolímero de butadieno que ha sido epoxidizado. El mismo polibutadieno puede prepararse por medio de cualquiera de los numerosos métodos convencionales tales como la polimerización de emulsión o solución, utilizando una amplia gama de catalizadores que contengan un radical libre, mitad álcali, tipo Friedel-Grafts, y catalizadores órnago-metálicos. Si bien hasta el momento actual los productos satisfactorios generalmente necesitaban el uso de polímeros líquidos con un peso molecular por bajo de 2500 correspondiendo a una viscosidad por bajo de unos 50 poises a 25°C, pueden utilizarse en forma efectiva polímeros más elevados, en algunas versiones de la presente invención, teniendo pesos moleculares hasta unos 10.000 y viscosidades de 100 poises y aún mayores. Cuando se epoxidizan hasta obtener un contenido epoxi reducido, pueden utilizarse convenientemente polímeros de peso molecular incluso más elevado. El límite inferior del peso molecular dentro de la escala aplicable para estos casos de polímeros, es de unos 100; es decir, que pueden utilizarse actualmente mezclas de dímeros y trímeros cuando se trate de casos en los que se desea impartir propiedades particulares en aplicaciones especiales. En general los límites convenientes y preferidos para el peso molecular en cuanto a polibutadienos y copolímeros se refiere, oscila entre 250 y 10.000

Pueden utilizarse procedimientos técnicos de

-4- 283217 14



75 epoxidación normales cuando se trata de la epoxidación de polibutadienos y copolímeros de los mismos. Entre los agentes de epoxidación efectivos los más comunes son los perácidos inorgánicos aromáticos y alifáticos, las sales de los perácidos, los peróxidos y los hidroperóxidos. Convenientemente, los reactivos preferidos son los perácidos alifáticos más bajos, tales como el performico, el peracético, el perpropiónico y el perbutírico. Con estos reactivos, la reacción de epoxidación puede realizarse utilizando un perácido previamente formado, o bien el perácido puede formarse en el medio de reacción generalmente añadiendo peróxido de hidrógeno a un ácido alifático o a un medio anhídrido. Los perácidos pueden prepararse en cualquiera de las formas conocidas ya descritas en varios tratados.

80 La epoxidación puede realizarse utilizando cantidades estequiométricas de perácido; es decir, una molécula de peróxido de hidrógeno o perácido por cada enlace doble de polímero; o cantidades por bajo de lo que teóricamente se requiere, dando también resultado. No existe ventaja apreciable utilizando un oxidante en exceso, y, si bien varían con el grado de epoxidación la reactividad y las propiedades de los polibutadienos epoxidizados, se ha descubierto que utilizando un tanto por ciento reducido, un 5% de la cantidad teórica de perácido, da como resultado resinas útiles. En general, los polibutadienos epoxidizados que se utilizan aquí, contienen por lo menos el uno por ciento de oxígeno epoxi, siendo preferible para la mayor parte de las aplicaciones, utilizar epoxipolibutadienos que tengan un 4% a un 10% de contenido de oxígeno epoxi por peso. Los epoxipolibutadienos que contengan más de un 10% de oxígeno epoxi pueden utilizarse también, ya que su viscosidad es realmente elevada pero se reduce a una escala conveniente

100

263217 114



105

por medio del componente del tipo de vinilbenceno del procedimiento de curado. El límite de epoxidación realmente práctico respecto al epoxidizante es de un 15% por peso de oxígeno epoxi. Si fuera necesario o conveniente añadir un disolvente para facilitar la terminación de la reacción de epoxidación, mediante la reducción de la viscosidad de una resina particular durante las epoxidaciones, disolventes adecuados que tengan sales orgánicas comunes tales como el heptano, benceno y cloroformo, el disolvente puede eliminarse antes o después de la adición del monómero de tipo vinilbenceno.

110

115

En la misma forma el componente anhídrido del agente de curado, también resultan efectivos en este procedimiento los instruidos, o mejor dicho, los incluídos, en una gran variedad de anhídridos policarboxílicos no saturados, que tengan enlaces dobles reactivos, utilizados, bien aisladamente o en combinación entre ellos, o con anhídridos saturados. Anhídridos no saturados típicamente reactivos comprenden el anhídrido maleico, anhídridos maleicos monosustituidos tales como el cloromaleico y citracónico; anhídrido itacónico, biciclo-(2,2,1)-5-heptano-2,3-dicarboxílico; biciclo-(2,2,1)-5-metil-5-heptano-2,3-dicarboxílico y muchos otros anhídridos no saturados con enlaces dobles reactivos, de variada estructura y propiedades.

120

125

130

Con el anhídrido maleico se obtienen excelentes resultados de forma fácil y económica, utilizándolo bien aisladamente o en combinación con otros anhídridos alifáticos, alicíclicos y policarboxílicos aromáticos, con el fin de preparar mezclas que tengan características específicas de curado y propiedades curadas. Por ejemplo, pueden prepararse compuestos en los que hasta un 95% del componente anhídrido

135



-6- 263217.14

consista en un anhídrido saturado, o bien en un anhídrido que contenga enlaces dobles relativamente no reactivos, ya que la presencia de incluso un 5% de enlaces dobles reactivos en el anhídrido contribuye a perfeccionar las propiedades del producto. Entre los anhídridos característicos en combinación se incluyen el succínico, docedilsuccínico, octenilsuccínico, y bi y tetracloroftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, dicloromaleico, piromelítico, biciclo-(2,2,1)-5-heptano-1,4,5,6,7,7,-hexaclor-2,3-dicarboxílico, así como muchos otros.

Cuando no se utiliza el anhídrido en combinación con un alcohol polihídrico, debe estar presente la suficiente cantidad de anhídrido para reaccionar con todos los grupos de epoxi sobre la resina de epoxibutadieno, con objeto de obtener los mejores resultados y de esta manera la cantidad de anhídrido que se utiliza dependerá de la resina básica especial que se utilice. En general, se obtienen excelentes resultados cuando se utiliza de un 0,75 a un 2 equivalentes de anhídrido por equivalente de epóxido de epoxipolibutadieno, obteniéndose productos útiles entre 0,5 y 3 equivalentes de anhídrido por equivalente de epóxido. Cuando se encuentran presentes más de 3 equivalentes, los productos tienden a hacerse quebradizos y, generalmente, requieren una modificación en la resina base, o en la formulación de curado. Todos o parte de los anhídridos utilizados aquí pueden ser sustituidos por los ácidos correspondientes. Un equivalente epóxido de epoxipolibutadieno se define como la cantidad de epoxipolibutadieno que contiene un átomo de oxígeno oxirano; y un anhídrido dicarboxílico simple o ácido tal como el maleico contiene dos equivalentes de anhídrido o ácido.

26321714



El componente de alcohol polihídrico alifático del sistema de curado puede ser alcohol dihídrico, del grupo de los glicoles y éteres de glicol, tales como el glicol de etileno, glicol de propileno, glicol de trietileno, glicol de dipropileno, 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,2-octanediol, ciclopentanediols, ciclohexanediols, y dioles de cadena larga, de cadenas rectas y quebradas, las cuales pueden contener anillos aromáticos tales como el glicol de xilileno y glicol de dimetilxilileno. También pueden utilizarse polioles más elevados, tales como el glicerol, el 3-metilolpentano-1,5-diol, tetrahidrobuxitano, pentacritritol, polipentacritritol, alcohol polialfílico, dextrosa, sorbitol y manitol, y trimetilolbenceno así como una gran variedad de otros compuestos dihidroxi y polihidroxi utilizados aisladamente o en forma de mezclas. También pueden utilizarse polioles no saturados tales como 2-buteno-1,4-diol, dihidroxiciclopentano, y tetrahidroxiciclohexano. Pueden incorporarse sustitutivos tales como grupos alógenos, nitro, amino o bien otros grupos funcionales, con objeto de comunicar propiedades al producto.

Cuando se utiliza una combinación de anhídrido y alcohol polihídrico con objeto de obtener mejores resultados, debe tenerse en cuenta que la cantidad de anhídrido utilizado debe ser por lo menos equivalente a la cantidad utilizada de poliols alifáticos. Debe entenderse por cantidad equivalente el número equivalente de grupos reactivos; de esta manera un anhídrido simple contiene dos grupos reactivos y un glicol contiene también dos grupos reactivos. Generalmente se prefiere utilizar equivalentes de anhídrido en exceso sobre los equivalentes de poliols, con objeto de obtener mejores resultados. Cuando se utilizan cantidades de anhídrido y poliols equivalentes, el ritmo de cura es inferior, pero

-8- 263217



200 puede imprimirse mayor velocidad mediante un catalizador
ácido . Cuando se utiliza poliol en exceso, puede aún obte-
nerse un ritmo razonable de cura usando un catalizador áci-
do, pero las propiedades de los productos son, en general,
inferiores. Con glicoles alifáticos inferiores y anhídridos
205 dicarboxílicos, se ha observado que se obtienen los mejores
resultados entre los 3 y los 4 equivalentes de anhídrido por
equivalente de glicol, si bien se han obtenido también bue-
nos resultados utilizando en gran exceso el anhídrido e in-
cluso hasta 9 y 10 equivalentes de anhídrido en exceso, ha-
biendo resultado productos perfeccionados en un ritmo de
210 reacción realmente rápido.

La cantidad total de anhídrido combinado más poli-
liol que se necesita para obtener propiedades excelentes en
el compuesto de epoxipolibutadieno curado, depende del gra-
do de epoxidación del epoxipolibutadieno, y de la combina-
215 ción de curado particular que se utilice. En general, un
equivalente epóxido de epoxipolibutadieno, es decir, la
cantidad de éste contenida en un átomo de oxígeno epoxi,
necesita una cantidad total de anhídrido más poliol, conte-
niendo por lo menos un equivalente de grupos reactivos. Con-
220 forme a lo definido anteriormente, tanto un anhídrido simple
como un glicol simple, contiene cada uno dos grupos reacti-
vos, y de esta forma cada uno contiene también dos equiva-
lentes de grupos reactivos, por lo que un anhídrido simple
más un glicol simple, combinados, contienen un total de cua-
225 tro grupos reactivos. A medida que la cantidad del anhídrido
total más el poliol utilizados en el procedimiento de curado,
se aumentan, se mejoren las propiedades del producto cura-
do, tales como la fuerza de flexión, la fuerza de tensión,
la estabilidad térmica y otras propiedades. Se obtienen ex-
230 celentes resultados con un total de 1,25 a 2,5 equivalentes

26321714



de grupos reactivos totales, utilizados en el poliol y anhídrido, por átomo de oxígeno epoxi en el epoxipolibutadieno y también se obtienen productos convenientes entre 0,5 y por encima de 4 equivalentes de grupos reactivos en el agente de curado por átomo de oxígeno epoxi.

235

El agente de iniciación de radical libre puede ser cualquiera que resulte estable por bajo de la temperatura de curado, pero que deje en libertad radicales libres dentro del sistema, en las condiciones de curado. Los iniciadores de radical libre son aquéllos normalmente utilizados en la catalisis de reacciones de polimerización de radical libre

240

compuestos de peroxígeno en su mayor parte, tales como perácidos alifáticos, aromáticos e inorgánicos, sales y ésteres de los perácidos, peróxidos e hidroperóxidos, pero también comprenden otros grupos o tipos de iniciadores de radical

245

libre, tales como 2,2-azo-bisisobutironitrilo. Se prefiere utilizar aquí compuestos de peroxi orgánicos que resulten compatibles con otros componentes y solubles en los mismos, perteneciendo estos otros componentes al procedimiento de

250

curado. Como ejemplos de tales peróxidos tenemos el perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido d'acumílico, 2,5-bis(tert.-butilperoxi)2,5-dimetilhexano, peróxido de quetona de etil metilo, diperftalato de di-t-butilo, peróxido di-t-butilo, hidroperóxido p-metano, peróxido acetilico, hidroperóxido pinano, 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroperóxido, hidroperóxido cumano, peróxido ciclohexanono, así como muchos otros. También pueden utilizarse como catalizadores el polibutadieno peroxidado, o el epoxipolibutadieno.

255

Las temperaturas de descomposición del iniciador de radical libre, pueden estar comprendidas entre los 25 y los 200°C ya que el procedimiento de curado puede formularse de tal forma que resulte activo dentro de estos lími-

260

10-263217



265

270

275

280

285

290

tes. Si bien puede realizarse la cura a la temperatura ambiente, y en ocasiones es preferible, la mayor parte de los peróxidos citados anteriormente son activos entre los 75° y los 175°C debido a que ésta es una temperatura conveniente para obtener productos completamente curados en un lapso razonable. Si el curado ha de realizarse en dos o más etapas aumentando progresivamente la temperatura, puede utilizarse una combinación de dos o más iniciadores de radical libre, convenientemente seleccionados. La cantidad de iniciadores de radical libre utilizada, puede variarse dentro de una amplia escala, pudiendo utilizarse desde el 0,01 hasta el 5% de peróxido por peso de agente de curado total (anhídrido o anhídrido y poliol combinados, y éster dialílico o compuesto de vinilo). En general se obtienen excelentes resultados dentro de unos límites preferidos de 0,2 a 2% de peróxido. La descomposición del peróxido puede estimularse utilizando varios aditivos de sobra conocidos tales como ácidos o aminas entre los que constituyen ejemplos característicos es el ácido fosfórico, el neftanato de cobalto, la anilina dimetilica y el trifloruro de boro. De hecho, la descomposición del peróxido se activa durante la reacción de curado, mediante el ácido formado durante la reacción.

El componente final esencial del procedimiento de curado es un éster dialílico de un ácido dicarboxílico carbocíclico o bien un derivado de vinilbenceno. El anillo carbocíclico de la parte derivada del ácido del éster dialílico puede ser un anillo saturado o bien contener uno, dos o tres enlaces dobles. Dentro de este tipo de estructura se encuentran compuestos que tienen enlace de metileno, así como otros substitutivos tales como aquilos o halógenos, Pueden epoxidizarse enlaces dobles tales como los correspondientes a los núcleos de ciclohexano con objeto de reforzar la compa-

26321704



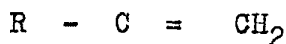
295

tibilidad y la reactividad. Los grupos de alilo pueden sustituirse por radicales alílicos característicos que contengan metalil y cloralil. Compuestos dialílicos característicos que se utilizan aquí comprenden dialil y dimetil orto-, iso- y tereftalatos, los correspondientes dihidroftalatos, tetra-

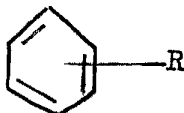
300 hidroftalatos y hexahidroftalatos, el endometileno tetra-

hidro y hexahidroftalato, ftalatos sustituidos de alquilo y de cloro, y derivados epoxidizados de los mismos.

El derivado de vinilbenceno tiene la fórmula:



305



en la que R y R' pueden ser cada uno hidrógeno o radical de metilo, siendo ejemplos típicos tales monómeros como el estireno, el alfa metil estireno y el viniltolueno.

310

Sin que se pretenda limitar a cualquier particular procedimiento de curado, puede sugerirse que el monómero de ftalato dialílico y el monómero de vinilbenceno copolimerizan con el anhídrido no saturado, y que esta copolimerización está acompañada por medio de la interacción con los enlaces dobles residuales en el epoxipolibutadieno, para formar un terpolímero basado en la adición de polimerización la cual tiene lugar corrientemente con la condensación de la interacción entre el anhídrido y el epoxi y cualquier grupo hidroxílico que también esté presente. Así la cantidad de éster dialílico o vinilbenceno u homólogo que se utilice en la formulación de curado, depende en parte del grado de la insaturación residual en la resina base de polibutadieno particular y también en las características específicas de polimerización del anhídrido no saturado que se emplea. En general, puede utilizarse una cantidad

315

320

325 entre 5 á 10 partes de monómero alquílico o de vinilo por

-12- 283217



330 cada 100 partes de epoxipolibutadieno, obteniéndose los mejores resultados generalmente entre las 10 y las 40 partes de monómero por cada 100 partes de epoxipolibutadieno. También pueden incluirse cantidades menores de otros monómeros alifáticos y de vinilo en la formulación pudiendo proporcionarse un enlace transversal adicional por medio del uso de monómeros de vinilo difuncionales, tales como el benceno de divinilo.

335 Los monómeros del tipo del estireno normalmente ofrecidos en el comercio, contienen pequeñas cantidades de un inhibidor tal como la hidroquinona, para proporcionar la estabilidad durante el empaque y almacenamiento. Se ha descubierto que la presencia de las cantidades añadidas de un inhibidor tal como la hidroquinona proporciona un beneficio
340 adicional en el que se comunica la claridad a los productos fundidos, curados a temperaturas bajas, los cuales, de otra forma, podrían resultar sombríos u opacos. Se observan resultados provechosos cuando se encuentran presentes un total de 0,02 a 0,5 partes de hidroquinina por cada 100 partes de epoxipolibutadieno en el procedimiento, durante la
345 formación de la mezcla de curado.

350 Los componentes de la mezcla de esta invención pueden combinarse de cualquier forma conveniente; bien dos o más pueden mezclarse con anterioridad a la combinación dentro de la resina, pudiendo contener ellos mismos uno o más de los agentes de cura; en forma alterna, uno o más de los agentes de cura pueden mezclarse con la resina, con anterioridad a la adición de los agentes de cura remanentes señalados.

355 sin embargo, debe tenerse cuidado si se desea utilizar un poliol o anhídrido o éster dialifílico que tenga un punto de fusión elevado, en el procedimiento de curado,

263217.14



ya que la temperatura de mezcla necesaria para la homogeneidad puede disminuir substancialmente la duración del depósito en que tenga lugar la combinación. Por otra parte, se ha descubierto que la viscosidad de la mezcla se reduce a medida que se añaden agentes de curado, por lo que pueden utilizarse cantidades mayores de agentes de curado, o bien aquéllos que tengan pesos moleculares más elevados, en tanto se conserven las propiedades de libre flujo de la composición. También es posible utilizar disolventes o diluyentes con objeto de reducir la viscosidad de la mezcla y, de esta forma, permitir la combinación de los componentes a temperaturas inferiores.

360

365

370

375

380

Quando se utiliza una composición de curado que contenga un poliol, anhídrido o éster dialílico, el poliol puede mezclarse primeramente con el epoxipolibutadieno añadiéndose a continuación el anhídrido y el éster dialílico a la mezcla. Para obtener una mezcla homogénea, es conveniente fundir el anhídrido y elevar la temperatura de la mezcla poliol - resina lo suficiente para que permita la adición del anhídrido sin que se produzca precipitación. La temperatura de la mezcla puede entonces reducirse hasta la temperatura ambiente, pudiendo en ese momento tener lugar o no la gelación según los agentes de curado que se utilicen.

385

Quando se utiliza un procedimiento de curado que contenga un monómero de vinilbenceno, se prefiere combinar el epoxipolibutadieno con el monómero de vinilbenceno en primer lugar antes de la adición de otros componentes del procedimiento del curado, debido a la disminución notable de la viscosidad comunicada por el monómero. Entonces resulta posible añadir, incluso, un anhídrido o un poliol que tengan un punto de fusión elevado, añadiéndolos al pro-

-14- 263217¹⁴



390

cedimiento de la resina, y obtener soluciones homogéneas sin que se eleve en forma significativa la temperatura de la mezcla y sin que se acorte la duración del recipiente en que se realice la operación.

395

En procedimientos alternos puede añadirse primeramente el anhídrido a la resina base, seguido de la adición de los demás componentes. Sin embargo, debido a que los anhídridos reaccionan rápidamente tan sólo con los epoxipoli-

400

butadienos, son necesarias precauciones adicionales, tales como tener cuidado del control de la temperatura. Como otra alternativa, cuando se utiliza una combinación de un anhídrido y un poliol, el poliol y el anhídrido pueden mezclarse previamente con anterioridad a la adición de la resina base, obteniendo el éster alílico o el monómero de vinilo.

405

Este procedimiento se ha descubierto que resulta en forma considerable cuando se trata de aumentar el ritmo de la cura de la resina. La mezcla previa se realiza convenientemente en la mayor parte de los casos a la temperatura en la que tanto el poliol como el anhídrido están líquidos. De-

410

ben evitarse temperaturas por sobre las necesarias para obtener el estado líquido.

415

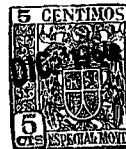
La mezcla de los componentes debe, naturalmente, llevarse a cabo a una temperatura por bajo el punto de descomposición del peróxido o por debajo de la temperatura en la que la reacción de curado se inicia terminamente. En otras palabras, el peróxido utilizado en la formulación de curado debe seleccionarse en forma que no se descomponga a las temperaturas a las que se desea preparar y, si fuera necesario, almacenar la composición con anterioridad al curado. Puede utilizarse un inhibidor para evitar la iniciación

420

prematura fotoquímica o térmica de la polimerización.

263217

14



La reacción de curado se realiza con preferencia a temperaturas entre bajas y moderadas con objeto de facilitar el control del ritmo de la reacción, que aumenta cuando sube la temperatura. Un procedimiento útil consiste en permitir a la composición que permanezca durante un periodo breve a temperaturas entre 0° C y 75° C y entonces al elevar la temperatura hasta 75°-200° C se completa la reacción. Pueden utilizarse muchas variaciones en el procedimiento de curado. El tiempo de cura varía con los materiales que se utilicen al iniciarla y con la temperatura de curado. En general es suficiente un periodo de reacción de una a seis horas, a una temperatura de 75-200° C utilizando catalizadores de peróxido que se descomponen dentro de esta escala de temperaturas. Generalmente se necesitan periodos superiores para completar la cura cuando se opera con temperaturas que se aproximan a la del medio ambiente, pudiendo utilizarse temperaturas sobre los 200° C en las etapas finales de la cura.

Los productos de esta invención resultan de utilidad dentro de gran variedad de aplicaciones, como en la de vasos porosos, en los casquetes de conjuntos electrónicos y otras aplicaciones de fusión; en laminados y revestimientos de protección y en otras aplicaciones resinosas, bien aisladamente o bien en combinación con otras resinas, fundamentado en sus propiedades superiores eléctricas y mecánicas, así como en las características de estabilidad. Las composiciones conteniendo derivados de vinilbenceno resultan de especial utilidad en aplicaciones que se benefician con su flujo aumentado y sus propiedades de humedad y viscosidad disminuída cuando se encuentra en estado de no curado. Los productos pueden combinarse con fibras de vidrio u otros agentes de reforzamiento, con plastificadores, flexibilizadores, tensores, pigmentos, tintes y otras muchas más

-16-263217



materias para aplicaciones específicas.

455

A continuación se exponen la preparación y las propiedades de diferentes tipos de epoxipolibutadienos que resultan de utilidad en la práctica de esta invención. Todas las partes vienen expresadas en pesos, a menos que se indique lo contrario.

EPOXIPOLIBUTADIENO "I"

460

Se polimerizó butadieno en la forma siguiente: Se preparó una dispersión de sodio en petróleo refinado agitando 100 partes de sodio, 100 partes de petróleo refinado y una parte de un estabilizador de dispersión, durante una hora, a 105-110°C en un homogeneizador, para producir par-

465

tículas de sodio de una medida entre 2-10 micrones. Se cargaron 4 partes de sodio en forma de dispersión al 46% de petróleo y 88 partes de benceno en un reactor agitado, elevándose la temperatura a 92°C añadiéndose después 5,0 partes de butadieno de grado técnico para iniciar la reacción.

470

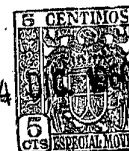
La temperatura se mantuvo a 90°C en tanto que se añadían 36,0 partes de butadieno en forma continua. Se continuó la reacción hasta que el monómero reaccionó por completo, lo que vino indicado por un descenso en la presión. A continuación se enfriaron los reactantes hasta 50° C añadiéndose á-

475

cido acético helado para destruir el catalizador. La mezcla se filtró a través de sosa y el filtrado se eliminó de volátiles a una temperatura de la comprendida entre 19°-55°C a 23-27 mm. Hg. El residuo que se obtuvo fué un polibutadieno oleaginoso con un número de iodo de 320 y viscosidad de fusión de 42 poises a 25°C y corte cero.

480

Este polibutadieno se epoxidizó en la forma siguiente: Se cargaron en un matraz agitado 100 partes de polibutadieno, 100 partes de tolueno, 40 partes de resina tipo Dowex 50-X-8 (un copolímero de estireno-divinilbenceno sulfona-



17. 232174

485 nado) y 22 partes de ácido acético helado. Se añadieron a
la mezcla 48 partes de peróxido de hidrógeno al 50%. Se de-
490 jó que los ingredientes reaccionaran a 65°C hasta que, esen-
cialmente, se disipó todo el peróxido. Se filtró todo ello
a través de una tela para extraer la resina de cambio de
ión, añadiéndose una mezcla pastosa formada por 20 partes
de carbonato sodico en 100 partes de tolueno y 75 partes
de sulfonato sódico. Después de dejar que el conjunto inor-
gánico depositara, se separó la capa oleaginosa por medio
de filtración. Se añadieron 25 partes de sulfato magnésico
495 al filtrado para clarificar la solución del polímero, fil-
trándose después y eliminándose de volátiles durante ocho
horas a 80°C y 29 mm. Hg. El epoxipolibutadieno que se obtu-
vo en forma de residuo, tuvo un contenido de oxígeno epoxi
del 6,7% por peso, un número de iodo de 230 y una viscosidad
500 de 16.000 poises a 25°C extrapolado al corte cero.

EPOXIPOLIBUTADIENO "II"

Se polimerizó butadieno en la forma siguiente: Se
cargaron en un reactor agitado, 4,3 partes de sodio en forma
de dispersión, al 46% de benceno, y 162 partes de benceno;
505 se elevó la temperatura hasta 90°C añadiéndose 3,0 partes
de butadieno de grado técnico. Se mantuvo la temperatura a
85°C, en tanto que se añadían 97 partes de butadieno y 20
partes de dihexano (debe leerse "dioxano") durante un perio-
do de 3,5 h. Los ingredientes de la reacción se enfriaron
510 hasta 50°C añadiéndose 19 partes de ácido acético glacial.
La mezcla se filtró a través de 21 partes de sosa, eliminán-
dose del filtrado los volátiles a una temperatura entre los
19 - 55°C a 23-27 mm. Hg. El residuo que se obtuvo fué un
polibutadieno líquido con un número de iodo de 399, viscosi-
515 dad de fusión de 7.0 poises a 25°C y un peso de 850 (mole-
cular).

Este polibutadieno se epoxidizó en la siguiente forma:

-18- 283217



520 Se calentaron mediante agitación a 60° 100 partes de poli-
butadieno líquido, 100 partes de benceno, 21 partes de re-
sina tipo Dowex 50 X-12 (un copolímero de estireno divinil-
benceno sulfonado enlazado transversalmente con divinilbence-
no al 12%) y 16,2 partes de ácido acético glacial. Seaña-
dieron después 70 partes de peróxido de hidrógeno al 50%
525 durante 2 horas. Se mantuvo la temperatura a 65°C durante
dos horas más y se enfrió la mezcla hasta 30°C mezclándose
con 100 partes de benceno y filtrándose. La capa oleagino-
sa se separó centrigugándose, lavándose con un volumen igual
de agua, neutralizándose con solución de hidróxido sódico,
separándose, lavándose nuevamente con agua, separándose y
530 eliminándose del benceno a 85°C y 12 mm.Hg; el apoxipolibu-
tadieno que se obtuvo en forma residual, mostró un número
de iodo de 186, un contenido de oxígeno epoxi de 9,1% por
peso y una viscosidad de fusión de 1760 poises a 25°C.

EPOXIPOLIBUTADIENO "III"

535 El polibutadieno preparado en "I" fué epoxidizado
de la siguiente manera: Se cargaron en un matraz agitado
400 partes de polibutadieno, 400 partes de tolueno, 168
partes de resina tipo Dowex 50-X-8 (un copolímero de esti-
reno-divinilbenceno sulfonado, enlazado transversalmente
540 con divinilbenceno al 8%) y 81 partes de ácido acético gla-
cial. Se añadieron lentamente a la mezcla 186 partes de
peróxido de hidrógeno al 50%. Se mantuvo la temperatura a
65°C durante 5,8 horas. A continuación se enfrió la mezcla
hasta los 30°C filtrándose para separarla de la resina de
intercambio de ion. La solución se neutralizó con carbona-
545 to sódico filtrándose para extraer el acetato sódico. El
filtrado se calentó hasta 47°C a 125 mm. Hg. para eliminar
el agua azeotrópicamente, y después se eliminó el tolueno
a 7 mm.Hg. por sobre los 85°C. El epoxipolibutadieno que

263217



550

se obtuvo en forma residual tuvo un contenido de oxígeno èpoxi de 5,2 por peso, un número de iodo de 201 y una viscosidad de fusión de 15.700 poises, a 25°C extrapolado de corte a cero.

EPOXIPOLIBUTADIENO "IV"

555

Se polimerizó butadieno en la forma siguiente: Se cargaron en un reactor agitado 4,3 partes de sodio en forma de dispersión al 46% de petróleo, y 162 partes de benceno; se elevó la temperatura hasta el 90° C añadiéndose 3,0 partes de butadieno de grado técnico. La temperatura se mantuvo a 85°C mientras se añadían 97 partes de butadieno y 20 de dioxano durante un periodo de 3,5 h. Los ingredientes de la reacción se enfriaron a 50°C añadiéndose 19 partes de ácido acético glacial. La mezcla se filtró a través de 21 partes de sosa y del filtrado que se obtuvo se eliminaron los volátiles a temperatura entre 19°C y 55°C a 23-27 mm.Hg.; el número o cantidad de residuo que se obtuvo fué polibutadieno líquido con un número de iodo de 383, una viscosidad de fusión de 16,4 poises a 25°C extrapolado en corte a cero, y un peso molecular de 980.

560

565

670

Este polibutadieno se epoxidizó en la siguiente forma: se calentaron mediante agitación hasta 60°C 100 partes de polibutadieno líquido, 100 partes de benceno, 41,6 partes de resina tipo Dowex X-12 (Un copolímero de estireno divinilbenceno suldonado enlazado transversalmente con 12% de divinilbenceno) y 16,2 partes de ácido acético glacial y se añadieron después 70 partes de peróxido de hidrógeno al 50% durante 3 horas. Se mantuvo la temperatura a 60°C durante 2 horas o más, enfriándose la mezcla hasta 30°C mezclándose con 123 partes de benceno y 26 partes de sosa, dejándola después que se fijara. La capa oleaginosa se separó por filtración. El filtrado se calentó hasta 80°C para

675

680

-20- 2332171*



685 extraer el agua azoetrópicamente y, después, se eliminó el benceno a 35°C y 60 mm Hg. El epoxipolibutadieno que se obtuvo en forma residual mostró un número de iodo de 176, un contenido de hidroxilo de 1,6%, un contenido de oxígeno epoxi de 8,6% por peso y una viscosidad de fusión de 980 poises, extrapolado al corte cero, a 25°C.

EPOXIPOLIBUTADIENO "V"

690 El polibutadieno según el caso IV se epoxidizó en la forma siguiente: Se cargaron en un matraz de reacción agitado, calentándolo a 60°C 100 partes de este polibutadieno; 100 partes de tolueno, 41,6 partes de resina tipo Dowex 50 X-8 (Un copolímero de estireno divinilbenceno sulfonado enlazado transversalmente con divinilbenceno al 8%)
695 y 16,2 partes de ácido acético glacial. Se añadieron 70 partes de peróxido de hidrógeno al 50% a la mezcla durante 1,5 horas, a 60-70°C. El proceso térmico a dicha temperatura se continuó durante 15 h., con objeto de aumentar el contenido de hidroxilo y, por consiguiente, la viscosidad del
700 producto. Después se enfrió la mezcla a 25°C filtrándose a través de vidrio fibroso y neutralizándose con 25 partes de carbonato sódico. Se separó la capa oleaginosa extrayéndose el agua mediante destilación azeotrópica con 125 partes de benceno y seguidamente se eliminaron los volátiles
705 a 35°C y 60 mm.Hg. El residuo se epoxipolibutadieno tuvo un contenido de oxígeno epoxi de 9,3% por peso, un contenido de hidroxilo de 4,1% y un número de iodo del 154 y una viscosidad de fusión de 9000 poises a 25°C extrapolado al corte cero.

710 EPOXIPOLIBUTADIENO "VI"

El polibutadieno preparado en el caso I se epoxidizó en la forma siguiente: se mezclaron en un reactor 600 partes de este polibutadieno, 600 partes de benceno, 60

283217 14



715

720

725

730

735

740

745

partes de resina tipo Dowex 50 X-8 (un copolímero de estireno-divinil-benceno sulfonado enlazado transversalmente con divinilbenceno al 8%) y 23,3 partes de ácido acético glacial. Se añadieron lentamente a la mezcla 100 partes de peróxido de hidrógeno al 50% a temperatura de 61° C durante 38 m. Se dejó que los ingredientes reaccionaran durante un total de 4 h.; se filtró la mezcla a través de vidrio fibroso para extraer la resina de intercambio de ion, lavándose con un volumen igual de agua. Después de la separación del agua, el ácido acético se neutralizó con carbonato sódico eliminándose el acetato por filtración. La solución de benceno-polímero se trató para extraer el disolvente. El epoxipolibutadieno que se obtuvo en forma residual tuvo un contenido de oxígeno epoxi de 2,2% y una viscosidad de fusión de 3000 poises a 25°C.

Los siguientes ejemplos muestran el curado de los epoxipolibutadienos descritos anteriormente. Las propiedades físicas de los productos específicos descritos en los ejemplos, se determinaron conforme a las pruebas normales ASTM. Las temperaturas de distorsión térmica se determinaron de acuerdo con el método ASTM D648-56; la dureza R_{dwell} según el método ASTM D785-51; las propiedades de flexión conforme al método ASTM D790-58T; las propiedades de tensión según el método ASTM D-638-58T; y la disposición de las muestras según el método ASTM D-618-58. Todas las partes se expresan por pesos.

EJEMPLO I

A 30 partes de epoxipolibutadieno I se añadieron 9,0 partes de estireno, 9,3 partes de anhídrido maleico, 9,3 partes de anhídrido hexidroftálico, 0,3 partes de peróxido dicumílico y 0,3 partes de 2,5-bis-(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano. La mezcla se extendió sobre 12 capas

-22- 263217 14



de paño vidrioso con ligamento satinado de lizo largo, y un grosor de 0.0085 pulgadas con un acabado de silano de vinilo. El laminado se curó previamente durante 3 minutos a 70°C, 9 minutos a 135°C y 20 libras por pulgada cuadrada, y 5 h. a 155°C. El laminado curado tuvo una fuerza de flexión de 73.600 libras por pulgada cuadrada.

750

EJEMPLO II

Se añadieron a 30 partes de epoxipolibutadieno I, 0,06 partes de hidroquinona en 0,2 partes de acetona, 9,0 partes de estireno, 9,15 partes de anhídrido maleico a 60°C y 0,18 partes de peróxido dicumílico. La mezcla se extendió sobre 12 pliegues de paño vidrioso. El laminado se curó previamente durante 3 minutos a 70°C, 9 minutos a 135°C y 25 libras por pulgada cuadrada y 5 horas a 155°C. La fuerza de flexión del laminado curado fué de 59.000 libras por pulgada cuadrada, y el coeficiente de flexión fué de 3.270.000 libras por pulgada cuadrada.

755

760

EJEMPLO III

Se añadieron 8 partes de epoxipolibutadieno II, 3 partes de estireno, 2 partes de anhídrido maleico, a 60°C y 0,005 partes de 2,5-bis-(tert-butilperoxi)-2,5 dimetilhexano. La mezcla se vertió en un recipiente de aluminio, curándose durante 5 horas a 100°C. El fundido que se obtuvo fué de color ámbar oscuro, con una dureza Rockwell de 112 sobre la Escala R.

765

770

Repitiendo el experimento anterior prescindiendo del peróxido, se produjo un fundido con dureza Rockwell de 14 (Escala R).

EJEMPLO 4

Se añadieron a 30 partes de epoxipolibutadieno, 0,06

775

263217



partes de hidroquinona, en 0.33 partes de acetona. 9,0 partes de estireno, 9,15 partes de anhídrido maleico a 60°C, y 0,06 partes de peróxido dicumílico. La mezcla se vertió en un molde y se curó durante 4 h. a 80°C, durante 2 h. a 90°C y durante otras 2 h. a 155°C. El producto obtenido fué un fundido limpio, color émbar, que mostró temperaturas de distorsión térmica a 145°, 186° y 198°C y flexiones de desviación de 10, 20 y 40 milésimas.

780

EJEMPLO 5

Se añadieron a 10 partes de epoxipolibutadieno II 0,003 partes de hidroquinona, 0,05 partes de peróxido de benzoilo, 30 partes de estireno y 3,9 partes de anhídrido maleico fundido. Después de 3 h. a 60°C y 2 h. a 155°C el fundido fué limpio, obscuro y rígido.

785

EJEMPLO 6

Se añadieron a 30 partes de epoxipolibutadieno III, 1,3 partes de 2,3-butileno glicol, y 8 partes de estireno. Se añadieron a la combinación, a temperatura ambiente, soluciones de 2,75 partes cada una de anhídrido maleico y anhídrido hexahidroftálico, y 0,30 partes cada una de 2,5-bis-(tert.-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y peróxido dicumílico y 1,0 partes de estireno. La combinación se extendió sobre 12 pliegues de paño de vidrio de ligamento raso y lizo largo, de un grosor de 0.0085 pulgadas, con un acabado de silane vinilo, curándose durante 3 m. a 70°C. durante 9 m. a 135°C y 20 libras por pulgada cuadrada, durante 5 m. a 155°C; el producto que se obtuvo una fuerza de flexión de 56.900 libras por pulgada cuadrada, una elongación de 1,9% y un coeficiente de flexión de 3,260.000 libras por pulgada cuadrada.

790

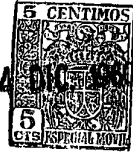
795

800

805

-24-

2632



EJEMPLO 7.

810

815

820

Se añadieron a 30 partes de epoxipolibutadieno IV a temperatura ambiente, 9 partes de tolueno de vinilo, 1,53 partes de glicerol, 0,6 partes de benceno divinílico, 0,60 partes de peróxido dicumílico, 0,60 partes de 2,5-bis(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y 8,3 partes de anhídrido citracónico. Los ingredientes se mezclaron a la temperatura ambiente, extendiéndose sobre 12 pliegues de paño de vidrio. Se mantuvo la mezcla a temperatura ambiente durante 15 minutos. Después, el laminado, se colocó en una prensa a 150°C curándose durante 30 minutos con cuñas de 1/8 de pulgada para producir una estructura rígida. Después de una cura posterior de 5,5 h. a 155°C el laminado se presentó con una fuerza de flexión de 56.200 libras por pulgada cuadrada, elongación de 2,2% y coeficiente de flexión de 2.670.000 libras por pulgada cuadrada.

EJEMPLO 8

825

830

Se añadieron a 100 partes de epoxipolibutadieno V 11,3 partes de glicol de propileno, y 28 partes de estireno. La mezcla se calentó a 35°C añadiéndose después 54,9 partes de anhídrido maleico a 60°C. Después de enfriar la mezcla a la temperatura ambiente se añadió una solución de 0,2 partes de peróxido bi-terciario de butilo en 2 partes de estireno. Después de un ciclo de curado de 1 hora a la temperatura ambiente, 2,8 h. a 40°C una h. a 60°C y 2 h. a 115°C el fundido mostró una fuerza de flexión de 13,100 libras por pulgada cuadrada, una elongación de 3,1% y un coeficiente de flexión de 470.000 libras por pulgada cuadrada.

14



263217

835

EJEMPLO 9

Se añadieron a 50 partes de epoxipolibutadieno V 4,9 partes de 2,3-butileno glicol, 1,0 partes de divinilbenceno, 14 partes de estireno; la mezcla se calentó a 35°C añadiéndose después 16,0 partes de anhídrido maleico a 60°C.

840

Después de enfriarlo a la temperatura ambiente, se añadieron 0,15 partes de peróxido de benzoilo en una parte de estireno. Después de un ciclo de cura de 2 h., a la temperatura ambiente, 2 h. a 40°C una hora a 70°C y 4 h. a 115°C, el fundido mostró una fuerza de flexión de 13,100 libras

845

por pulgada cuadrada, una elongación de 4.4% y un coeficiente de flexión de 360.000 libras por pulgada cuadrada.

EJEMPLO 10

Se añadieron a 30 partes de epoxipolibutadieno V a 70°C, 0,03 partes de trifluoruro-monoetilamino de boro en su punto de fusión. Después de enfriarlo a la temperatura ambiente se añadió 15,0 partes de estireno, 4,01 partes de glicerol, 11,97 partes de anhídrido maleico mezclado con

850

2,99 partes de anhídrido metilendometilene tetrahidroftálico u 0,30 partes de peróxido de benzoilo. La mezcla se extendió sobre 12 pliegues de paño de vidrio. Después de 2 h. de estancia a temperatura ambiente el laminado se puso rígido

855

y tras 14 días a temperatura ambiente, tuvo una fuerza de flexión de 32.900 libras por pulgada cuadrada y un coeficiente de flexión de 1.470.000 libras por pulgada cuadrada.

860

Una vez curado a 90°C el laminado tuvo una fuerza de flexión de 50.000 libras por pulgada cuadrada y un coeficiente de 2.850.000 por pulgada cuadrada.



-26- 263217

EJEMPLO 11

865 Se añadieron a 30 partes de epoxipolibutadieno V a temperatura ambiente, 9 partes de estireno , 3.01 partes de glicerol, 0,3 partes de peróxido de quetona de metiletilo y 9,0 partes de anhídrido maleico mezclado con 2:2 partes de anhídrido de metilendometilenotetrahidroftálico. Se añadieron después 0.1 partes de naftanato de cobalto. La mezcla
870 se extendió sobre 12 pliegues de paño de vidrio de tejido raso y lizo largo, de un grosor de 0.0085 pulgadas con un acabado de silane vinilo, dejándolo endurecer a temperatura ambiente. El laminado se puso rígido al cabo de 2 h.; después de 15 días a temperatura ambiente la fuerza de flexión
875 del laminado fué de 29.100 libras por pulgada cuadrada. Posteriormente se curó 2 h. a 90°C elevándose la fuerza de flexión a 42.100 libras por pulgada cuadrada.

880 Repitiendo el procedimiento anterior, suprimiendo el estireno de la formulación se obtuvo una mezcla que no fué lo suficientemente fluida a la temperatura ambiente para extenderse satisfactoriamente sobre los pliegues del paño de vidrio.

EJEMPLO 12

885 Se preparó una mezcla conteniendo partes iguales de epoxipolibutadieno IV y epoxipolibutadieno V, hallándose que tenía un promedio de oxígeno epoxi de 9,0% por peso y una viscosidad de 2.600 poises con extrapolación de corte a cero de 25°C. A 50 partes de esta mezcla se añadieron 15 partes de estireno, 4,7 partes de 2,3-butileno glicol
890 y 0,10 partes de peróxido de benzoilo. La mezcla se calentó hasta 35°C añadiéndose después 16,1 partes de anhídrido maleico a 60°C. La mezcla se vertió en un molde curándose durante 5 horas a temperatura ambiente, 2 h. a 60°C y 24 h.



263217

895

a 155°C. El fundido que se obtuvo presentó una temperatura de distorsión térmica de 130°C a desviación de 20 milésimas. Después de estar sumergido 8 días en agua hirviendo, el valor de distorsión térmica fué a 20 milésimas, de flexión, de 107°C.

900

Repitiendo el experimento anterior, suprimiendo el estireno y el peróxido de benzoilo produjo un fundido que tuvo una temperatura de distorsión inicial de 123°C a 20 milésimas de desviación, reducido a 64°C después de 8 días de agua hirviendo.

EJEMPLO 13

905

Se añadieron a 50 partes de la mezcla de epoxipoli-butadieno IV y V del ejemplo 12, 4,0 partes de glicol de propileno y 4,0 partes de estireno. La mezcla se calentó a 60°C. Después de enfriarla a temperatura ambiente, se introdujo en la mezcla 0,5 partes de peróxido de benzoilo en una parte de estireno. Después de 2 h. a 50°C y 4 h. a 115°C el fundido mostró una fuerza de flexión de 12.600 libras por pulgada cuadrada, una elongación de 4,2% y un coeficiente de flexión de 370.000 libras por pulgada cuadrada.

910

EJEMPLO 14.

915

Se añadieron a 30 partes de la mezcla de epoxipoli-butadieno IV y V del ejemplo 12, 2,85 partes de 2,3-butileno glicol, 0,06 partes de hidroquinona y 8 partes de estireno. La mezcla se calentó a 35°C añadiéndose después 8,12 partes de cada uno de los dos siguientes productos: anhídrido biciclo-(2,2,1)-5-heptano-2,3-dicarboxílico, y anhídrido biciclo-(2,2,1)-5-metil-5-heptano-2,3-dicarboxílico. Se añadió una solución de 0,15 partes, de cada una, de peróxido dicumílico y 2,5-bis(tert.-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano en

920



-28- 263217

925 una parte de estireno, extendiéndose sobre 12 pliegues de
paño de vidrio de tejido raso y lizo largo, de grosor de
0,0085 pulgadas con un acabado de silane vinilo. El lamina-
do se curó durante 3 minutos a 70°C, 9 minutos a 135°C y
25 libras por pulgada cuadrada y 5 h. a 155°C. El producto
930 mostró una fuerza de flexión de 57.800 libras por pulgada
cuadrada, una elongación de 2,1% y un coeficiente de flexión
de 2.480.000 libras por pulgada cuadrada. Después de haber
estado el laminado sumergido en agua hirviendo durante 8
días, los valores fueron 39.000 libras por pulgada cuadrada
de coeficiente de flexión.

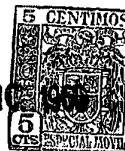
935 EJEMPLO 15

Se añadieron a 100 partes de la mezcla del epoxi-
polibutadieno IV y V del ejemplo 12, a temperatura ambien-
te, 30 partes de estireno, 0,05 partes de hidroquinona, 9,4
partes de 2,3-butileno glicol, 0,60 partes de peróxido dicu-
940 mílico y 32,2 partes de anhídrido maleico fundido. La mezcla
se vertió dentro de un molde y se curó durante 2 h. a 60°C.
y durante 24 h. a 155°C; las temperaturas de distorsión tér-
mica a 10, 20 y 40 milésimas de desviación, fueron, respec-
tivamente, de 110°, 188° y sobre los 200° C.

945 EJEMPLO 16

Se añadieron a 30 partes de epoxipolibutadieno "I"
1,8 partes de 2,3-butileno glicol, 9,0 partes de estireno,
8,3 partes de anhídrido maleico y otras 8,3 partes de anhí-
950 drido hexahidroftálico y 0,30 partes de peróxido dicumíli-
co y otras 0,30 partes de 2,5-bis(tert.butilperoxi)-2,5-di-
metilhexano. La mezcla se extendió sobre 12 pliegues de pa-
ño de vidrio de tejido raso y lizo largo con un grosor de

26321714 DIC 1964



955 0,0085 pulgadas, teniendo un acabado de silane vinilo y cura-
da durante un ciclo de 3 minutos a 70°C; 9 minutos a 135°C
y 20 libras por pulgada cuadrada, y 5 h. a 155°C. El lamina-
do que se obtuvo mostró una fuerza de flexión de 72.300 li-
bras por pulgada cuadrada y un coeficiente de flexión de
3.640.000 libras por pulgada cuadrada. Después de haberse
sumergido el laminado en agua hirviendo durante 8 días los
960 valores obtenidos fueron de 39.600 libras por pulgada cuadra-
da y el coeficiente de flexión fué de 2.999.000 libras por
pulgada cuadrada.

EJEMPLO 17

965 Se añadieron a 30 partes de epoxipolibutadieno "I"
a temperatura ambiente, 2,2 partes de 2,3-butileno glicol,
16,7 partes de anhídrido dimetilbuteniltetrahidroftálico,
9,0 partes de tolueno de vinilo, 0,60 partes de divinilben-
ceno y 0,45 partes de peróxido dicumílico y otras tantas de
2,5-bis(tert.obutilperoxi)2,5-dimetilhexano. La mezcla se
970 separó durante 15 m. a temperatura ambiente, extendiéndose
sobre 12 pliegues de paño de vidrio. El laminado se moldeó
durante 45 minutos a 150°C con cuñas de 1/8 de pulgada,
curándose durante 24h a 155°C. El laminado que se obtuvo ,
presentó una fuerza de flexión de 52.900 libras por pulgada
975 cuadrada y un coeficiente de 2.250.000 libras por pulgada
cuadrada,

EJEMPLO 18

980 Se añadieron a 30 partes de epoxipolibutadieno VI
3 partes de tolueno de vinilo, 0,93 partes de a,3-butileno,
0,6 partes de divinil benceno, 0,30 partes de peróxido dica-
mílico, 0,30 partes de 2,5-bis(tert.butilperoxi)-2,5-dime-
tilhexano, 0,009 partes de hidroquinona y 3,0 partes de

-30-

263217

14



985

anhídrido maleico fundido. La mezcla se extendió sobre 12 pliegues de paño de vidrio. Después de 5 minutos a 90°C el laminado se comprimió a 150°C durante 15 minutos utilizando cuñas de 1/8 de pulgada. Después de 24 h. a 155°C el laminado tuvo una fuerza de flexión de 30.300 libras por pulgada cuadrada, una elongación de 1,4% y un coeficiente de flexión de 2.130.000 libras por pulgada cuadrada. Los valores que se obtuvieron después de haber estado el laminado sumergido en agua hirviendo durante 8 días, fueron de 33.400 libras por pulgada cuadrada para la fuerza de flexión, de 1,6% para la elongación y de 2.240.000 libras por pulgada cuadrada para el coeficiente de flexión.

990

995

EJEMPLO 19

Se añadieron a 40 partes de epocipolibutadieno tipo IV, 12,0 partes de isoftalato dimetalílico, 3,6 partes de 2,3-butileno glicol, 11,9 partes de anhídrido maleico a 60°C y 0,40 partes de peróxido dicumílico. La mezcla se separó durante 15 minutos a 35°C vertiéndose dentro de unos moldes de 1/2 X 1/2 X 6 pulgadas. Después de una cura de 2 horas a 80°C, 4 h. a 115°C y 24 h. a 155°C el fundido tuvo temperaturas de distorsión térmica de 95°C y 200°C, correspondientes a desviaciones o flexiones de 10 y 16 milésimas.

1000

1005

EJEMPLO 20

Se añadieron a 40 partes de epoxipolibutadieno IV 3,6 partes de 2,3-butileno glicol y 11 partes de epoxihexahidroftalato dimetalílico. La mezcla se calentó a 35°C añadiéndose luego 11,9 partes de anhídrido maleico a 60°C. Después de enfriarlo a temperatura ambiente, se añadieron 0,04 partes de peróxido dicumílico disueltas en una parte de epoxihexahidroftalato dimetalílico. La mezcla se vertió en mol-

1010



23317

14

1015

des de 1/2 X 1/2 X 6 pulgadas curándose durante 2 h. a 80°C, 4 horas a 115°C y 24 h. a 155°C. El fundido que se tuvo mostró temperaturas de distorsión térmica de 80°C, 113°C y por encima de 200°C correspondientes a 10, 20 y 26 milésimas de desviación.

EJEMPLO 21

1020

Se añadieron a 40 partes de epoxipolibutadieno IV 12,0 partes de ftalato dialílico, 3,6 partes de 2,3-butileno glicol, 11,9 partes de anhídrido maleico a 60°C, 0,40 partes de peróxido sicumílico y 20 partes de 2,5-bis(tert.-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano. Después de curarlo en moldes durante 2 horas a 80°C, durante 4 horas a 115°C y durante 24 h. a 155°C la resina mostró una temperatura de distorsión térmica de 168°C correspondiente a una desviación de 6,6 milésimas.

1025

EJEMPLO 22

1030

Se añadieron a 30 partes de epoxipolibutadieno V 2,94 partes de 2,3-butileno glicol y 3,0 partes de ftalato dialílico. La mezcla se calentó a 35°C añadiéndose seguidamente 9,62 partes de anhídrido maleico a 60°C. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se añadieron 0,6 partes de perbenzoato de t-butilo, vertiéndose a continuación la mezcla en un molde. Después de una cura de 5 horas a temperatura ambiente, 2 horas a 60°C y 24 horas a 155°C el fundido obtenido mostró temperaturas de distorsión térmica de 120°C, 181°C y 200°C correspondientes a las desviaciones de 10, 20 y 26 milésimas.

1035

-32-

140



263217

1040

EJEMPLO 23

1045

1050

1055

1060

Se preparó una mezcla que contenía partes iguales de epoxipolibutadieno tipo IV y epoxipolibutadieno de tipo V viéndose que tenía un promedio de contenido de oxígeno epoxi de 9,0% y una viscosidad de 2600 poises, con extrapolación de corte a cero a 25°C. Se añadieron a 40 partes de esta mezcla, 4,0 partes de ftalato dialílico, 3,6 partes de 2,3-butileno glicol, 11,9 partes de anhídrido maleico a 60°C y 0,5 partes de perbenzoato de tert-butilo. La mezcla se vertió dentro de un molde conveniente curándose durante dos horas a 80°C, 4 horas a 115°C y 24 horas a 155°C. El fundido que se obtuvo mostró temperaturas de distorsión térmica de 120°C, 181°C y 200°C, correspondientes a desviaciones de 10, 20 y 40 milésimas. Cuando la mezcla anterior se extendió sobre 12 pliegues de paño de vidrio ligeramente raso y de lizo largo, de un grosor de 0,0085 pulgadas, con un acabado de sileno de vinilo, y se curó durante 3 minutos a 70°C, 9 minutos a 135°C y 20 libras por pulgada cuadrada, y 29 horas a 155°C el laminado que se obtuvo mostró una fuerza de flexión de 60.100 libras por pulgada cuadrada, una elongación de 1,9% y un coeficiente de flexión de 3.260.000 libras por pulgada cuadrada.

EJEMPLO 24

1065

Se añadieron a 40 partes de la mezcla de epoxipolibutadieno IV y V del ejemplo 23, 11,2 partes de ftalato dialílico y 3,2 partes de glicol de propileno. Después de calentarla a 35°C se añadieron 12,4 partes de anhídrido maleico a 60°C y a continuación 0,2 partes de peróxido de benzoilo en 0,8 partes de ftalato dialílico. La mezcla re-



26321714

1070

sultante se extendió sobre 12 pliegues de paño de vidrio curándose durante 9 minutos a 135°C y 20 libras por pulgada cuadrada y durante 2 horas a 166°C. El laminado que se obtuvo mostró una fuerza de flexión de 47.900 libras por pulgada cuadrada y un coeficiente de flexión de 3.040.000 por pulgada cuadrada.

1075

EJEMPLO 25.

1080

Se añadieron a 100 partes de la mezcla de epoxipolibutadieno IV y V del ejemplo 23, 8,4 partes de glicol de etileno y 8 partes de ftalato dialílico. La mezcla se calentó a 35°C añadiéndose después 41,0 partes de anhídrido maleico a 60°C. Después de enfriar la mezcla a la temperatura ambiente se añadieron 0,5 partes de peróxido dicumílico en 2 partes de ftalato dialílico, vertiéndose la mezcla en moldes. Después de un ciclo de cura de 2 horas a la temperatura ambiente, 2 horas a 40°C y 4 horas a 115°C el fundido que se obtuvo mostró una fuerza de flexión de 13.500 libras por pulgada cuadrada y un coeficiente de flexión de 390.000 libras por pulgada cuadrada; después de un periodo de 24 horas a 155°C ulterior, el fundido mostró temperaturas de distorsión térmica de 193°C a 10 milésimas de desviación.

1085

1090

EJEMPLO 26

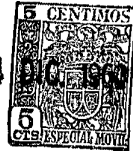
1095

Se añadieron a 30 partes de la mezcla de epoxipolibutadieno IV y V del ejemplo 23, 8,3 partes de epoxihexahidroftalato dialílico y 2,85 partes de 2,39butileno glicol. Después de calentarla a 35°C se añadieron 9,25 partes de anhídrido maleico a 60°C seguido de 0,15 partes de peróxido dicumílico en 0,7 partes de monómero dialílico y

-34-

283217

14



1100

0,15 partes de 2,5-bis(tert.-butil-peroxi)-2,5-dimetilhexano. Después de una cura en moldes durante 2 horas a 60°C, 2 horas a 115°C y 24 horas a 155°C el fundido tuvo temperaturas de distorsión térmica de 86°C, 107°C y por encima de 200°C correspondientes a desviaciones térmicas de 10, 20 y 40 milésimas.

1105

Finalmente sólo resta señalar que los ejemplos descritos no tienen carácter limitativo y a partir de ellos caben cuantas combinaciones y variantes de realización sean factibles dentro del cuadro general de la invención, sin que éste se altere.

1110

- - - - -

N O T A . - Descrito suficientemente lo que antecede, sólo resta consignar que lo que se declara propio y nuevo de la empresa solicitante, es lo contenido en las siguientes:

1115

REIVINDICACIONES

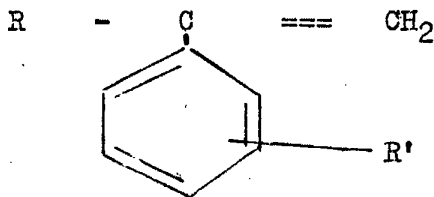
1120

1 - Procedimiento para producir composiciones perfeccionadas de epoxipolibutadieno de fraguado térmico, caracterizado porque el epoxipolibutadieno se formula y cura con una composición de curado que comprende un anhídrido dicarboxílico no saturado que tiene enlace doble polimerizable o una combinación del citado anhídrido y un alcohol polihídrico alifático, un agente iniciador de radical libre y un éster dialílico de un ácido dicarboxílico saturado o no, o un derivado de vinil benceno que tenga la fórmula de desarrollo

263217140



1125



en la que R y R' son cada una hidrógeno o radical de metilo, e inclusive, un inhibidor para la polimerización del radical libre.

1130

2 - Procedimiento, según reivindicación 1ª caracterizado porque el epoxipolibutadieno contiene por lo menos el 1% por peso de oxígeno epoxi y la composición de curado comprende de 0,5 a 3 equivalentes por oxígeno epoxi, de un anhídrido dicarboxílico del que por lo menos el 5% por peso es un anhídrido dicarboxílico que contiene un enlace doble polimerizable, una cantidad catalítica de un iniciador de radical libre, que tiene un punto de descomposición que oscila entre 75° y 175° C, 5 á 10 partes de un derivado de vinil benceno, y 0,01 á 0,5 partes de hidroquinona por 100 partes de polibutadieno epoxidizado.

1135

1140

1145

1150

3 - Procedimiento, según reivindicaciones 1 y 2ª caracterizado porque el epoxipolibutadieno contiene de 1 a 15% por peso, de oxígeno epoxi, y la composición de curado comprende de 0,5 a 4 equivalentes por oxígeno epoxi de una combinación de alcohol polihídrico alifático y un anhídrido dicarboxílico que lleva un enlace doble polimerizable, una cantidad catalítica de un iniciador de radical libre que tiene un punto de descomposición entre los 75°C y los 175°C, y de 5 á 10 partes de un derivado de vinil benceno, teniendo, además, 0,01 a 0,5 partes de hidroquinona por cada 100 partes de polibutadieno epoxidizado.

4 - Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el epoxipolibutadieno contiene por lo

-36- 263217



1155 menos el 1% de su peso, de oxígeno epoxi; y la composición de curado comprende de 0,5 a 4 equivalentes por oxígeno epoxi de, en combinación, un alcohol polihídrico alifático y un anhídrido dicarboxílico que lleva un enlace doble polimerizable; una cantidad catalítica de un iniciador de radical libre que tiene un punto de descomposición que oscila entre los 75° y los 200°C, y de 5 a 40 partes por cada 100 partes de polibutadieno epoxidizado de un éster dialílico de un ácido dicarboxílico carbocíclico.

1165 5 - Procedimiento, según reivindicaciones precedentes caracterizado porque el anhídrido dicarboxílico no saturado es anhídrido maleico.

6 - Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el iniciador de radical libre es un peróxido orgánico.

1170 7 - Procedimiento, según reivindicaciones que preceden, caracterizado porque el derivado de vinil benceno es estireno, estireno de alfa metilo y tolueno de vinilo.

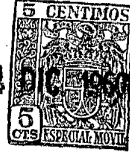
1180 8 - Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el alcohol polihídrico alifático es un glicol alquileo inferior o glicerol.

9 - Procedimiento, según reivindicaciones precedentes caracterizado porque el anhídrido está presente en exceso de equivalentes sobre el alcohol polihídrico.

1185 10 - Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el éster dialílico de un ácido dicarboxílico carbocíclico, es ftalato dialílico, isoftalato dimetalílico, epoxihexahidroftalato dialílico y apoxihexahidroftalato dimetalílico.

1190 11 - PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR COMPOSICIONES PERFECCIONADAS DE EPOXIPOLIBUTADIENO DE FRAGUADO TERMICO.

14



263217

Todo según queda descrito en la presente memoria, que consta de treinta y siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sólo cara, con un total de mil ciento noventa y cuatro líneas.

Madrid 14 diciembre 1960

p.a.

ANTONIO NARANJO

P. P.