

P.- 34.611

U.S. Serial N° 533.868



337899

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 11 de marzo de 1.967, con el n° 337.899

en

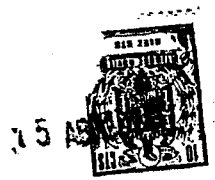
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Gulf Building, 7th Avenue and Grant Street, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA NUEVA COMPOSICION CAPAZ DE TRANSFORMARSE TERMICAMENTE POR CURADO EN UNA RESINA NO FUSIBLE DURA "

La presente invención se refiere a nuevas composiciones líquidas que pueden ser curadas para formar resinas sólidas infusibles que tienen gran dureza, y en particular a nuevas composiciones líquidas que pueden ser curadas para formar resinas sólidas infusibles que tienen gran dureza y altas temperaturas de distorsión, y a métodos para hacerlas.



Hay muchos tipos de composiciones resinosas en la técnica. Para muchas aplicaciones, tales como revestimiento, estratificación, adhesivos, encapsulación, inclusión y arrollamiento de filamentos, es deseable que el material resinoso sea duro, resistente al ataque por productos químicos, y más preferiblemente que tenga, además, gran estabilidad térmica. La reacción de un polianhidrido no aromático sólido, tal como el preparado por copolimerización de anhídrido maleico y una alfa-olefina con un monoepóxido líquido saturado, formará una resina reticulada, por influencia de calor, pero el tiempo requerido bajo temperaturas normales de curado es muy largo, y, para ciertos fines, las resinas resultantes tienen una dureza insuficiente. Se ha hallado ahora que ciertos monoepóxidos líquidos insaturados reaccionan muy rápidamente, por influencia de calor, con ciertos polianhidridos sólidos, formando resinas sólidas infusibles de propiedades de dureza inesperadamente altas.

Según la invención, una nueva composición que puede ser curada térmicamente en tiempos relativamente cortos, para formar una resina sólida infusible que tiene excelentes propiedades de dureza, comprende una solución, líquida a temperatura ambiente, de una mezcla de: un compuesto sólido que contiene al menos dos grupos anhídrido succinico y menos de tres dobles enlaces conjugados cuando uno de los dobles enlaces conjugados está entre los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo de un grupo anhídrido succinico; y un compuesto mono-oxiránico líquido, olefinicamente insaturado, que contiene como único grupo funcional un solo átomo de oxígeno oxiránico, y un doble enlace olefinico que puede ser polimerizado por radicales libres.



En una realización de la invención, un nuevo compuesto resinoso que tiene excelentes propiedades de dureza comprende el producto de reacción, curado, de una mezcla de: un polianhidrido sólido que contiene al menos dos grupos anhídrido succínico y menos de tres dobles enlaces conjugados cuando uno de los dobles enlaces conjugados está entre los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo de un grupo anhídrido succínico; y un compuesto mono-oxiránico líquido, olefinicamente insaturado, que contiene como único grupo funcional un solo átomo de oxígeno oxiránico, y un doble enlace olefínico que puede ser polimerizado por radicales libres; estando dicho polianhidrido disuelto de forma sustancialmente total en dicho compuesto mono-oxiránico líquido, formando una solución líquida a temperatura aproximadamente ambiente, antes de que el curado sea sustancialmente total.

Uno de los componentes de las composiciones de la invención es un compuesto sólido que contiene al menos dos grupos anhídrido succínico, y menos de tres dobles enlaces conjugados cuando uno de los dobles enlaces conjugados está entre los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo de un grupo anhídrido succínico. En otras palabras, uno de los componentes de las composiciones de la invención es un compuesto sólido que contiene al menos dos grupos anhídrido, donde los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo del anhídrido están conectados entre sí por un enlace sencillo o un doble enlace, y donde dicho compuesto sólido contiene menos de tres dobles enlaces conjugados cuando uno de los dobles enlaces conjugados está entre los átomos de carbono en alfa respecto a dichos



grupos carbonilo. Con el término "dobles enlaces conjugados" se quiere decir en esta solicitud solamente los dobles enlaces conjugados entre carbono y carbono.

5 Se prefiere que en el componente compuesto sólido que contiene al menos dos grupos anhídrido succínico, los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo del anhídrido succínico estén conectados entre sí por un enlace sencillo. Se requieren al menos dos grupos anhídrido succínico para obtener una reticulación apropiada del
10 compuesto sólido con el compuesto monómero oxiránico orgánico, líquido, que será definido más adelante. Además, los compuestos sólidos de polianhídrido se definen de forma que se excluyen los polianhídridos aromáticos, en los que los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo del grupo anhídrido son parte de un anillo aromático.
15 Se ha hallado que tales polianhídridos aromáticos no son adecuados para formar las composiciones de la invención, ya que son sustancialmente insolubles en el compuesto oxiránico orgánico monómero líquido.

20 Los polianhídridos sólidos a usar en las composiciones de la invención se pueden preparar de cualquier manera adecuada. Un método adecuado consiste en polimerizar un derivado insaturado de anhídrido succínico, consigo mismo o con otro compuesto olefínico. Por derivado insaturado de anhídrido succínico se quiere decir cualquier compuesto
25 orgánico que comprenda un grupo anhídrido succínico y al menos un doble enlace carbono a carbono. Por grupo anhídrido succínico se quiere decir el grupo representado por la siguiente fórmula I:

337899



ser que se indique otra cosa. Con el termino "radical hidro-
carbonado sustituido" se quiere decir en la memoria que uno
o más átomos del radical hidrocarbonado han sido reempla-
dos por un halógeno, grupo $-C=N$ o grupo $-OR$, donde R es
5 cualquier radical hidrocarbonado, según se ha definido antes,



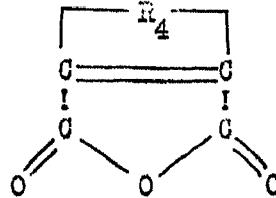
donde R es cualquier radical hidrocarbonado, se-
gún se ha definido antes. Los siguientes son ejemplos de
anhídridos adecuados que tienen la fórmula anterior: anhi-
10 drido maleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido metilma-
leico, anhídrido etilmaleico, anhídrido hexilmaleico, anhi-
drido pentadecilmaleico, anhídrido octacosilmaleico, anhi-
drido 4-propil-8-metileicosilmaleico, anhídrido ciclohexil-
maleico, anhídrido fenilmaleico, anhídrido difenilmaleico,
15 anhídrido naftilmaleico, anhídrido 4-propil-1-naftilmaleico,
anhídrido 4-ciclohexiltridecilmaleico, anhídrido orto-tolil-
maleico, anhídrido para-etilfenilmaleico, anhídrido bencil-
maleico, anhídrido dibromomaleico, anhídrido bromocloroma-
leico, anhídrido 1-cloro-2-metilmaleico, anhídrido 1-bromo-
20 -2-heptilmaleico, anhídrido 1-cloro-2-heptadecilmaleico,
anhídrido 1-cloro-2-heptacosilmaleico, anhídrido 1-cloro-
-2-ciclohexilmaleico, anhídrido 1-bromo-2-fenilmaleico,
anhídrido 1-cloro-2-p-decilfenilmaleico, anhídrido 1-cloro-
-2-heptilmaleico, anhídrido clorometilmaleico, anhídrido
25 3-bromooctilmaleico, anhídrido fenoximetilmaleico, anhídri-
do fenoxidocosilmaleico, anhídrido 6-pentanoxioctilmaleico,
anhídrido 1-cloro-2-(2-fenoxietil)-maleico, anhídrido ciano-
etilmaleico, anhídrido 4-cianononilmaleico, y anhídrido
1-bromo-2-(3-cianohexil)-maleico.

337899



Formula III

5



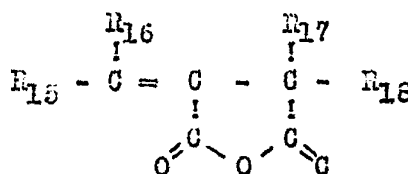
donde R₄ es un radical hidrocarbonado divalente que tiene de 2 a 5 átomos de carbono cíclicos, o un radical hidrocarbonado divalente sustituido que tiene de 2 a 5 átomos de carbono cíclicos. El número total de átomos de carbono de R₄ puede estar comprendido entre 3 y 36, y preferiblemente es de 4 a 16. Los siguientes son ejemplos de compuestos que tienen la anterior fórmula III: anhídrido 1,2-dicarboxilociclobuténico, anhídrido 1,2-dicarboxilociclopenténico, anhídrido 1,2-dicarboxilociclohexénico, anhídrido 1,2-dicarboxilociclohepténico, anhídrido 1,2-dicarboxilo-4-clorociclopenténico, anhídrido 1,2-dicarboxilo-4-metilpenténico, anhídrido 1,2-dicarboxilo-4-octilciclohexénico, anhídrido 1,2-dicarboxilo-5-octacosilciclohepténico, anhídrido 1,2-dicarboxilo-5-cianociclohepténico, anhídrido 1,2-dicarboxilo-4-pentil-5-octilciclohexénico, y anhídrido 1,2-dicarboxilo-4-(2-cloropentil)-ciclohexénico.

15

20

Fórmula IV

25



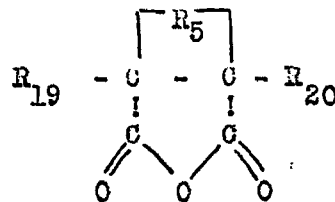
donde R₁₅, R₁₆, R₁₇ y R₁₈ pueden ser iguales o diferentes, y son hidrógeno, halógeno, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido. Los siguientes son ejem-

30



5 plos de compuestos adecuados que tienen la anterior fórmula IV: anhídrido itacónico, anhídrido 1,2-dicarboxilopenténico-2, anhídrido 1,2-dicarboxiloocténico-2, anhídrido 1,2-dicarboxilotetradecénico-2, anhídrido 1,2-dicarboxiloicosénico-2, anhídrido 1,2-dicarboxilo-4-metilocténico-2, anhídrido 1,2-dicarboxilooctadecénico-2, anhídrido 2,4-dimetil-3,4-dicarboxilopenténico-2, anhídrido 1,1-dimetil-1,2-dicarboxiloocténico-2, anhídrido 1,2-dicarboxilo-3-cianohexénico-2, y anhídrido 1,2-dicarboxilo-4-bromoeicosénico-2.

Fórmula V



20 donde R_{19} y R_{20} pueden ser iguales o diferentes, y son hidrógeno, halógeno, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido; y R_5 es un radical hidrocarbonado

25 divalente insaturado, que tiene de 3 a 5 átomos de carbono, donde la insaturación está entre dos cualesquiera de los átomos de carbono cíclicos adyacentes. El número total de átomos de carbono de R_5 puede ser de 3 a 36, y preferiblemente es de 4 a 10. Los compuestos que tienen una estructura según la anterior fórmula V se pueden preparar por reacción de Diels-Alder entre un dieno conjugado y anhídrido maleico. Por ejemplo, el ciclopentadieno y el anhídrido maleico reaccionan formando anhídrido nádic. El aceite de ricino reacciona también con el anhídrido maleico, formando

30 aductos correspondientes a la fórmula V. Entre los ejemplos

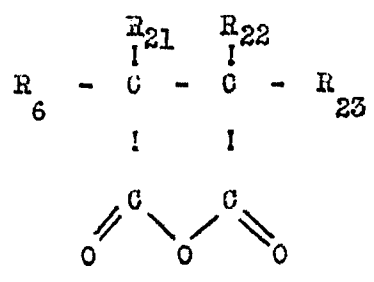
337899



de otros compuestos adecuados que tienen la anterior fórmula V se incluyen: anhídrido biciclo(2.2.1)5-hepteno-2,3-dicarboxílico, anhídrido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, anhídrido 7-oxabicyclo(2.2.1)5-hepteno-2,3-dicarboxílico, anhídrido 4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, anhídrido biciclo(2.2.2)1-octeno-4,5-dicarboxílico, y anhídrido 2-estiril-5-fenil-1-ciclohexeno-3,4-dicarboxílico.

Fórmula VI

10



15

donde R_{21} , R_{22} y R_{23} pueden ser iguales o diferentes, y son hidrógeno, halógeno, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido; y R_6 es un radical hidrocarbonado insaturado, o un radical hidrocarbonado insaturado sustituido. Los siguientes son ejemplos de compuestos adecuados que tienen la anterior fórmula; anhídrido propenilsuccinico, anhídrido butenilsuccinico, anhídrido hexenilsuccinico, anhídrido dodecenilsuccinico, anhídrido eicosenilsuccinico, anhídrido isopropenilsuccinico, anhídrido octenilsuccinico, anhídrido octadecenilsuccinico, anhídrido 1-dodecenil-2-clorosuccinico, anhídrido 1,2-diclorododecenilsuccinico, anhídrido 1,1-dipropil-2-metil-2-propenilsuccinico, y anhídrido 1-octil-1-bromo-2-butil-2-dodecenilsuccinico.

20

25

337899

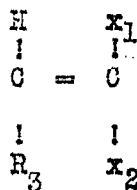


insaturados, o (2) con cualquier otro compuesto monoolefínico orgánico. Por ejemplo, los compuestos de anhídrido succínico insaturados se pueden copolimerizar con compuestos olefínicos representados por la siguiente fórmula general VIII:

5

Fórmula VIII

10



donde R_3 es halógeno, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido; y x_1 y x_2 son hidrógeno, un radical hidrocarbonado, un radical hidrocarbonado sustituido, u $-\text{OR}$, donde R es cualquier radical hidrocarbonado, según se ha definido antes. El compuesto olefínico tiene convenientemente de 2 a 40 átomos de carbono por molécula, preferiblemente de 2 a 30, y más preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono por molécula.

15

20

Los compuestos olefínicos preferidos para su uso en la formación del polianhídrido sólido componente de las composiciones de la invención, son aquellos en los que R_3 , de la anterior fórmula general, es hidrógeno, y la suma de los átomos de carbono de x_1 y x_2 es menor que 28. Los compuestos olefínicos más preferidos son las alfa-monocolefinas alifáticas, y en particular las alfa-monocolefinas de cadena rectilínea que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula.

25

30

Los copolímeros preferidos son aquellos preparados por copolimerización de anhídrido maleico con un hidrocar-

337899



buro alfa-olefinico que tiene de 2 a 30 átomos de carbono por molécula, preferiblemente de 4 a 20 átomos de carbono por molécula.

5 Se entiende que en el término "olefina" se pretenden incluir mezclas de monoolefinas que tengan de 2 a 40 átomos de carbono por molécula, tal como las obtenidas por craqueo térmico o catalítico de materiales de petróleo. Es deseable que solo haya presente en el anhídrido u olefina un solo enlace olefinico por molécula, ya que la presencia
10 de más de un doble enlace por molécula promueve la formación de gel y reticulación interna. Sin embargo, en el anhídrido y olefina se pueden tolerar pequeñas cantidades de diolefinas, del orden de 2,5 o menos.

Entre los ejemplos de compuestos olefínicos, o mezclas de olefinas adecuadas para formar los polianhidridos
15 sólidos componentes de las composiciones de la invención se incluyen: etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 3-etil-2-penteno, 3,3-dimetil-1-penteno, 1-octeno, 2-metil-1-hepteno, 3,5-dimetil-1-hexeno, 1-noneno, 4-noneno, 4,4-dimetil-1-hepteno, 1-deceno, 2-deceno,
20 1-undeceno, 2-metil-4-propil-3-hepteno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, tetraisobutileno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 2-metil-1-nonadeceno, 1-docoseno, 1-heptacoseno,
25 1-hentriaconteno, 3-heptadecil-2-eicoseno, estireno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, cloruro de vinilo, éter metilvinílico, acetato de vinilo, acetato de metilvinilo, vinilnaftaleno, cloruro de alilo, acroleína, ácido acrílico, p-bromoestireno, p-cloroestireno, acrilato de ciclohexilo, 2,5-dicloroestireno, acrilato de 2-etilhexilo, p-iso-

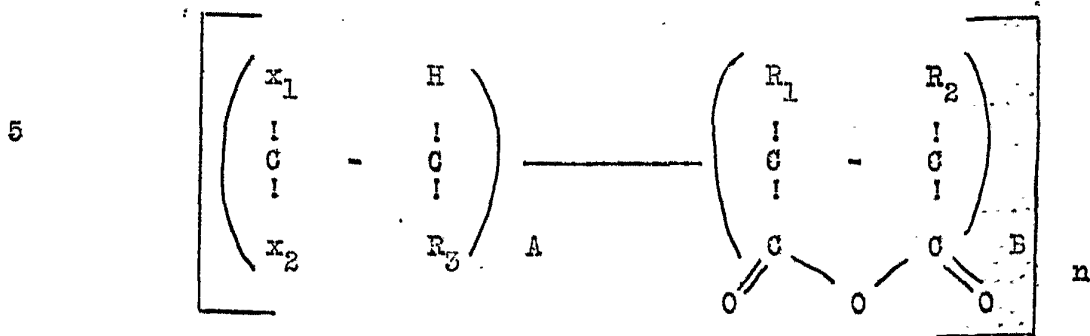


propilestireno, isotiocianato de alilo, laurato de alilo, estearato de alilo, acrilato de 2-etoxietilo, 4-etoxiestireno, 4-metoxiestireno, p-nitroestireno, acrilato de octadecilo, acrilato de fenilo, acrilato de isopropilo, acrilato sódico, acrilato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, ácido 5 vinilacético, benzoato de vinilo, éter vinil-2-butoxiétilico, éter vinil n-butílico, butirato de vinilo, cloroacetato de vinilo, éter vinil-2-cloroetílico, n-decanoato de vinilo, éter vinil etílico, formato de vinilo, metilvinil-10 cetona, etilvinilcetona, alfa-metilestireno, 2-metilpenteno-1, 2-metilbuteno-1, metacrilato de bencilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, alfa-cloroestireno, alfa-cloroacrilonitrilo, metacrilato de 2-cloroetilo, 2-cianoacrilamida, metacrilato de n-decilo, cianuro de vinilideno, 15 itaconato de dietilo, clorobromuro de vinilideno, propionato de isopropenilo, butirato de isopropenilo, metacrilato de 2-etoxietilo, alfa-bromoacrilato de etilo, acetato de isopropenilo, metacroleína, metacroílacetona, ácido metacrílico, metacrilato de octadecilo, metacrilato de 2-feniletilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato sódico, metacrilato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, metacrilato de tetra-20 hidrofurfurilo, cloruro de vinilideno, ácido crotonico, beta-cloroestireno, bromuro de crotilo, maleato de dietilo, maleato de dilaurilo, crotonato de etilo, fumaronitrilo, crotonato de metilo, cloruro de cinnamoilo, alcohol crotilico, maleato de diamilo, fumarato de di-n-butilo, fumarato de dietilo, fumarato de di-2-etilhexilo, fumarato de diisooctilo, maleato de diisooctilo, maleato de dimetilo, maleato de di-25 butilo, ácido citracónico, y ácido beta,beta-dimetilacrílico.

30



Una forma preferida del polianhidrido sólido se puede representar por la fórmula general:



10 donde R_1 , R_2 , R_3 , x_1 y x_2 son según se han definido antes; n es un entero que tiene un valor de aproximadamente 2 a aproximadamente 100, o más, y preferiblemente de 2 a aproximadamente 50; A es un entero que tiene un valor de 0 a 100; y B es el entero 1 o 2.

15 En la copolimerización de los compuestos de anhídrido succínico insaturados con el compuesto olefínico, según se han definido, se han de incorporar, desde luego, al menos dos compuestos de anhídrido succínico insaturados, para producir un polianhidrido sólido que tenga al menos dos grupos anhídrido succínico.

20

La polimerización o copolimerización se pueden efectuar de cualquier manera adecuada. Un método adecuado de copolimerización implica poner en contacto el compuesto olefínico con el anhídrido, en un disolvente adecuado, en presencia de un catalizador productor de radicales libres, tal como un peróxido. La relación entre compuesto olefínico y anhídrido puede variar en amplio intervalo, pero generalmente es de aproximadamente 1:1 a 5:1, siendo los intervalos preferidos de 1:1 a 3:1. La relación molar particularmente preferida entre olefina y compuesto anhídrido dependerá en

25

30

337899



gran parte de las olefinas y anhídridos específicamente empleados. Por ejemplo, para la copolimerización de mono-alfa-olefinas alifáticas y anhídrido maleico, la relación entre olefina y anhídrido está deseablemente comprendida entre aproximadamente 1:1 y 3:1.

La temperatura a que se efectúa la copolimerización no es crítica, y generalmente puede variar entre aproximadamente 25 y 100° C, con una temperatura de reacción preferida entre aproximadamente 60 y 80° C. El límite inferior de la temperatura de reacción está determinado por la temperatura requerida para descomponer el catalizador en radicales libres. Así, la temperatura inferior de reacción dependerá en gran parte del catalizador empleado. Sin embargo, la mayoría de los catalizadores que producen radicales libres, tal como los peróxidos y otros descritos más adelante, son eficaces a temperaturas tan bajas como 25° C, a no ser que se use un promotor, tal como un ión ferroso, de plata, sulfato o tiosulfato, en cuyo caso se pueden emplear temperaturas mucho más bajas, es decir, de -60° C.

La temperatura superior de reacción está determinada por el punto de ebullición de los componentes de la mezcla de reacción, y el predominio de reacciones secundarias no deseadas.

La presión de reacción debe ser suficiente para mantener al disolvente en la fase líquida. Sin embargo, la presión aumentada, además de ser un gasto adicional, promueve también reacciones secundarias no deseadas, tal como polimerización del compuesto olefínico. Por tanto, las presiones pueden variar aproximadamente entre la atmosférica y 7 kg/cm² manom., o más, pero la presión preferida es



la atmosférica.

Los copolímeros se pueden producir en cualquier disolvente adecuado que disuelva, al menos parcialmente, a ambos componentes reaccionantes. Entre los disolventes adecuados se incluyen, por ejemplo: n-pentano, n-hexano, n-octano, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, éter diisopropílico, tetracloruro de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, acetato de n-propilo, tolueno, benceno, etilbenceno, cumeno, xileno, n-butarato de etilo, tetracloroetileno, éter di-n-butílico, acetato de n-amilo, anisol, ciclohexanona, bromobenceno, éter metil-o-tolílico, acetona, metiletilcetona, y éter etilbencílico.

El catalizador a emplear puede ser cualquier material productor de radicales libres, bien conocido en la técnica. Los catalizadores preferidos son los peróxidos orgánicos, tal como peróxido de benzoílo, laurilo y terc-butilo. Entre otros materiales adecuados, productores de radicales libres, se incluyen los compuestos azo sustituidos, tal como el alfa, alfa'-azobisisobutironitrilo.

El peso molecular del polianhídrido componente de las composiciones de la invención puede variar en amplio intervalo. La viscosidad en solución diluida (que es una medida del peso molecular) de 5 g de polianhídrido por dl de acetona, a 25° C, puede estar comprendida de forma adecuada entre 0,01 y 2 o más, y preferiblemente es de aproximadamente 0,03 a 0,95 dl/g.

Las composiciones de la invención comprenden también un compuesto mono-oxiránico líquido, olefinicamente insaturado, que contiene como único grupo funcional un solo átomo de oxígeno oxiránico, y al menos un doble enlace ole-



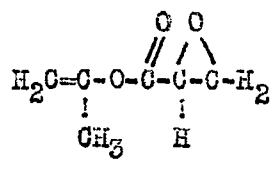
fínico que puede ser polimerizado mediante radicales li-
bres. Por grupo funcional se quiere decir un grupo tal co-
mo un átomo de oxígeno oxiránico, que participaría en la
reacción de reticulación de anhídrido-monoepóxido, es de-
5 cir, se combinaría químicamente con el anhídrido, tal como,
por ejemplo, grupos -OH, -SH y -NH. Por átomo de oxígeno
oxiránico se quiere decir un átomo de oxígeno directamente
unido a dos átomos de carbono, los cuales átomos de carbo-
no están unidos entre sí, es decir, -C-O- . Los compuestos
10 mono-oxiránicos se denominan frecuentemente monoepoxídicos.
El compuesto mono-oxiránico líquido ha de contener también
al menos un, y preferiblemente solo uno, doble enlace ole-
fínico, que pueda ser polimerizado mediante radicales li-
bres. Por mediante radicales libres se quiere decir por
15 medios térmicos, es decir, calor, luz ultravioleta, radia-
ción, e iniciadores químicos de radicales libres, bien co-
nocidos, tales como peróxidos orgánicos, compuestos azo,
etc, como se ha mencionado antes. Son compuestos mono-oxirá-
nicos etilénicamente insaturados adecuados aquellos que
20 contienen, además del único oxígeno oxiránico, al menos
una agrupación $\text{CH}_2=\text{C}$ terminal.

Los compuestos mono-oxiránicos usados en las compo-
siciones de la invención son los compuestos mono-oxiránicos
alfa-olefínicamente insaturados, que contienen sustituyentes
25 directamente unidos al átomo de carbono en beta de la alfa-
olefina, los cuales sustituyentes provocan una neta separa-
ción de electrones del doble enlace alfa-olefínico. En
otras palabras, el doble enlace en alfa es activado para
la polimerización por sustituyentes o grupos que efectuen
30 una separación de electrones del doble enlace olefínico.



Los grupos aceptores de electrones son bien conocidos en la técnica, y entre ellos se incluyen, por ejemplo, el halógeno; $-C(=O)-R'$, donde R' es cualquier radical orgánico; $-C(=O)-OR'$, donde R' es cualquier radical orgánico; $-C=N$; radicales orgánicos aromáticos; $-C(=O)-NH_2$; $CH_2=CH_2$; y $-C(=O)-R'$, donde R' es cualquier radical orgánico. Los sustituyentes o grupos dadores de electrones son indeseables, pero se pueden usar si el efecto neto de los dos sustituyentes sobre el átomo de carbono en beta de la alfa-olefina consiste en efectuar una separación de electrones, y se produce un monómero que puede ser polimerizado mediante radicales libres. Los sustituyentes dadores de electrones son también bien conocidos en la técnica, y se incluyen entre ellos, por ejemplo, el $-OR'$, donde R' es cualquier radical orgánico; $-CR_{30}R_{31}R_{32}$, donde R_{30} , R_{31} y R_{32} son hidrógeno o cualquier radical orgánico. Por ejemplo,

20

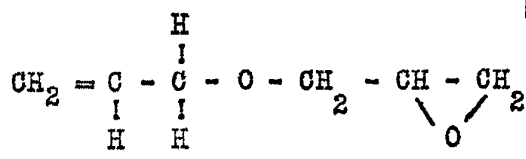
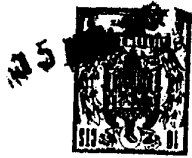


contiene un grupo dador de electrones ($-\text{CH}_3$) y un grupo aceptor de electrones ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{H}_2$) de aproximadamente igual

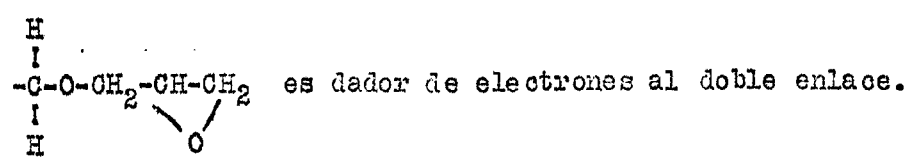
25

fuerza, sobre el átomo de carbono en beta. Por tanto, este compuesto no es adecuado, ya que su efecto es que no habrá retirada de electrones del doble enlace. De forma similar, el éter alil glicidílico, es decir,

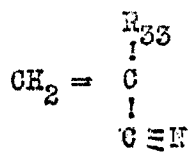
337899



5 no es un compuesto mono-oxiránico adecuado para las composiciones de la invención, ya que el grupo

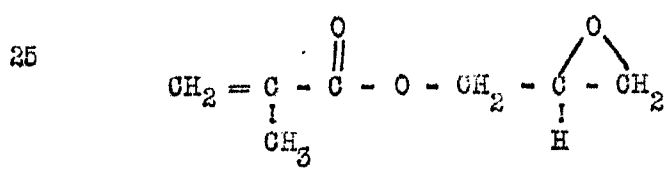


10 Por otra parte, los compuestos que tienen la fórmula general:



15 donde R_{33} es un grupo alcohilo que contiene un solo átomo de oxígeno oxiránico, se polimerizan fácilmente, aún cuando R_{33} sea un grupo dador de electrones, debido a que el $-\text{C} \equiv \text{N}$ es un grupo aceptor de electrones tan fuerte que el efecto neto, es decir, la suma del poder dador de electro-

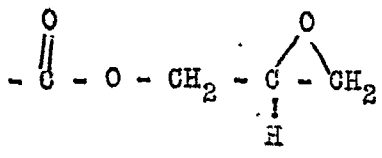
20 nes del grupo R_{33} y el poder aceptor de electrones del grupo $-\text{C} \equiv \text{N}$, es que los electrones tienden a ser retirados del doble enlace olefínico, activándolo así para la polimerización. Como otro ejemplo, un compuesto tal como:



25 se polimerizará fácilmente, a pesar de que el átomo de carbono en beta contiene el grupo metilo, dador de electrones, ya que, de nuevo, el poder aceptor de electrones del grupo

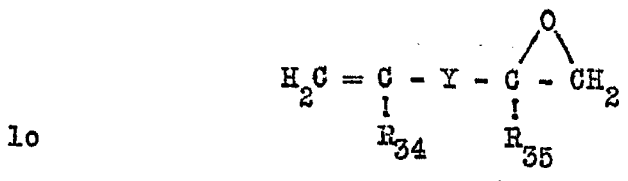
30

337899



es mayor que el poder dador de electrones del grupo $-\text{CH}_3$.

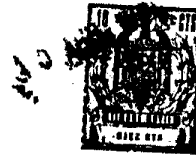
5 Los compuestos mono-oxiránicos preferidos son los monoepóxidos terminales alfa-olefínicamente insaturados, representados por la fórmula general:



donde R_{35} es hidrógeno o un radical hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; donde R_{34} es hidrógeno; halógeno; $-\text{C}\equiv\text{N}$; $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$; $-\text{COOR}''$, donde R'' es cualquier radical hidrocarbonado saturado que tenga de 1 a 10 átomos de carbono; o $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}''$, donde R'' es según se ha definido, cuando Y es $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$; $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$; u $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}'''$, donde R''' es cualquier radical hidrocarbonado divalente que tenga de 1 a 20 átomos de carbono; y donde R_{34} es un radical hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; hidrógeno; halógeno; $-\text{C}\equiv\text{N}$; $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$; $-\text{COOR}''$, donde R'' es según se ha definido; u $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}'''$, donde R''' es según se ha definido cuando Y es $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{R}'''$, donde R''' es cualquier radical hidrocarbonado divalente que tenga de 1 a 20 átomos de carbono.

El número total de átomos de carbono de un compuesto mono-oxiránico debe ser tal que el compuesto sea líquido a aproximadamente la temperatura ambiente. En general, el

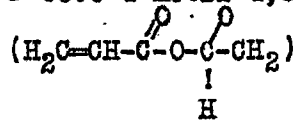
337899



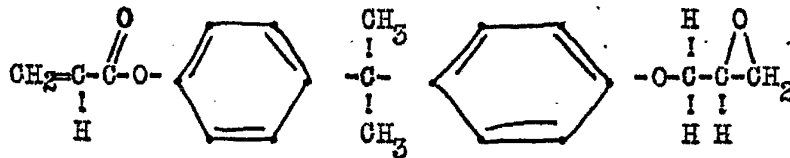
número de átomos de carbono es convenientemente de 4 a 30, y preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono por molécula.

Entre los ejemplos de compuestos adecuados se incluyen, pero sin limitarse a ellos, los siguientes: metacrilato de

5 glicidilo, acrilato de glicidilo, propacrilato de glicidilo, 3,4-epoxibuteno-1, 3,4-epoxi-3-clorobuteno-1, 3-ceto-4,5-epoxipenteno-1, 2-metil-3-ceto-4,5-epoxipenteno-1, 2-ciano-3-ceto-4,5-epoxipenteno-1, 3-ceto-4-metil-4,5-epoxipenteno-1, propenoato de epoxi-etilo



10



15 acrilato de 2-metil-2,3-epoxipropilo, acrilato de 2-decil-2,3-epoxipropilo, acrilato de 4-metil-4,5-epoxipentilo, metilacrilato de 4-metil-4,5-epoxipentilo, metilacrilato de 2-metil-2,3-epoxipropilo, 3,4-epoxibutanoato de vinilo

20 $\text{(H}_2\text{C=C(=O)-O-C(CH}_2\text{)}_2\text{)}$, 3-metil-3,4-epoxibutanoato de vinilo, y 7,8-epoxioctanoato de vinilo.

La relación entre polianhidrido y compuesto monoepoxídico a emplear en las composiciones de la invención puede variar en amplio intervalo. La relación específica a emplear con cualquier polianhidrido o monoepóxido dado está determinada, ante todo, por el hecho de que se obtenga una solución líquida del polianhidrido en el monoepóxido, a temperatura ambiente. La solución líquida se endurece, al menos en parte, debido a una reacción de reticulación ocasionada por la interacción de los grupos anhídri-

25

30

337899



do y epóxido, formando enlaces éster. También se forman enlaces éster, debido a la interacción de varios grupos epoxídicos. Dado que el polianhidrido tiene muchos grupos anhídrido reactivos por molécula, mientras que el compuesto mono-oxiránico solo tiene un grupo epoxídico reactivo por molécula, la relación entre el anhídrido y el compuesto epoxídico (más sencillamente la relación A/E) es usualmente indicada y dada como relación equivalente. Teóricamente, 1 equivalente del compuesto polianhidrido puede reaccionar con 1 equivalente del compuesto mono-oxiránico. Desde luego, 1 equivalente del compuesto mono-oxiránico es 1 mol, ya que solo hay un oxígeno oxiránico por molécula. El equivalente de anhídrido del polianhidrido se define como el número medio de grupos anhídrido por molécula. La equivalencia de anhídrido de los polianhidridos usados en las composiciones de la invención es al menos 2, es decir, el polianhidrido tiene al menos dos grupos anhídrido por molécula. La relación equivalente entre anhídrido y epóxido, es decir, la relación A/E, puede estar convenientemente comprendida entre aproximadamente 0,1:1 y 5:1, pero preferiblemente es de 0,3:1 a 2:1, más preferiblemente de 0,5:1 a 0,75:1, para obtener las mejores propiedades físicas y químicas.

Se ha hallado que las soluciones líquidas antes descritas de un polianhidrido en un monoepóxido líquido olefínicamente insaturado, pueden ser curadas térmicamente en periodos de tiempo relativamente cortos, formando una resina sólida infusible que tiene excelentes propiedades de dureza, mientras que las soluciones líquidas de los mismo polianhidridos en mono-epóxidos saturados líquidos

337899



necesitan periodos térmicos mucho más largos, produciendo resinas acabadas que no poseen las deseadas características de dureza de las nuevas composiciones de la invención.

Se cree que el curado de las soluciones líquidas
5 antes descritas transcurre no solo por la reacción de reticulación anhídrido-epóxido, sino por una reacción de polimerización interna. La reacción de reticulación transcurre como se ha indicado, por interacción de una función anhídrido del polianhídrido con la función epoxídica del compuesto mono-oxiránico insaturado, mientras que la polimerización interna transcurre por interacción de los dobles enlaces olefínicos. Se ha hallado que la temperatura de curado es crítica para obtener resinas finalmente curadas que tienen dureza mayor de 80, en la escala de dureza
15 Barcol 935. El uso de temperaturas de curado menores de 80°C produce resinas finalmente curadas que son sólidas, pero tienen propiedades de dureza inferiores. Por tanto, las temperaturas de curado están convenientemente comprendidas entre 80 y 250°C, preferiblemente entre 90 y 200°C, durante tiempos de 0,1 a 50 horas, preferiblemente de 2 a
20 20 horas, requiriéndose los tiempos más cortos de curado para las temperaturas más altas. El tiempo requerido para alcanzar la deseada temperatura de curado no se considera parte del tiempo de curado. El curado puede tener lugar también en etapas, si se desea, es decir, una primera etapa de
25 curado a una temperatura relativamente baja, de 50 a 100°C durante de 1 a 30 horas, para obtener una resina dura que luego es post-curada en una segunda etapa, a temperatura de 90 a 200°C durante de 2 a 30 horas, para obtener una
30 resina acabada muy dura. Se prefiere el curado en una eta-

337899



pa, ya que requiere menos tiempo para producir un producto acabado.

La invención se describirá más con referencia al siguiente trabajo experimental.

5 En los ejemplos que siguen, el compuesto polianhidrido se preparó por copolimerización de anhídrido maleico y hexeno-1. Este copolímero se preparó haciendo reaccionar hexeno-1 y anhídrido maleico, en relación molar de aproximadamente 2:1, en fase líquida, en presencia de un disolvente mutuo, a temperatura de 60 a 100°C, usando como catalizador de 2 a 3,5 en peso de peróxido de benzoylo, basado en el anhídrido maleico. Luego se separó el copolímero del disolvente y de cualquier catalizador residual, y después se secó. El análisis infrarrojo y la resonancia magnética nuclear mostraron que el hexeno-1 y el anhídrido maleico se habían combinado en relación molar 1:1. Las viscosidades del copolímero en solución diluida, medidas como se ha indicado antes, estuvieron comprendidas entre 0,04 y 1,15.

10 En todos los ejemplos, la dureza se midió con el instrumento Barcol 935, y la temperatura de distorsión térmica se determinó por el ensayo ASTM D-648-56.

Ejemplo 1

15 En la experiencia de este ejemplo, se disolvió en metacrilato de glicidilo destilado una cantidad suficiente de copolímero de hexeno-1 y anhídrido maleico, antes descrito, de forma que la relación entre anhídrido y epóxido fué igual a 0,5. La solución fué curada por calentamiento durante 24 horas a temperatura ambiente, seguido por calentamiento durante 24 horas a 150°C. La resina resultante

337899



tenía una dureza Barcol 935 igual a 92, y una temperatura de distorsión térmica (EDT) igual a 91°C.

Ejemplo 2

5 Se repitió el ejemplo 1, salvo en que el curado fué durante 24 horas a 50°C, seguido por 24 horas a 150°C. La resina resultante tenía una dureza igual a 88, y una temperatura de distorsión térmica igual a 80°C.

Ejemplo 3

10

Se repitió el Ejemplo 1, salvo en que el curado tuvo lugar en una etapa, durante 24 horas a 120°C. La resina resultante tenía una dureza de 89 y una temperatura de distorsión térmica igual a 76°C.

15

La comparación de los ejemplos 1 a 3 muestra que las resinas resultantes, ya estén curadas en una o dos etapas, son muy duras, y tienen aproximadamente las mismas temperaturas de distorsión térmica.

Ejemplo 4

20

Se repitió el Ejemplo 1, salvo en que el curado solo tuvo lugar en una etapa, durante 24 horas, a temperatura ambiente. La resina resultante tenía una dureza solamente igual a 57.

25

Ejemplo 5

La resina del Ejemplo 4 se siguió calentando durante 24 horas a 50°C, y la resina resultante tenía una dureza solamente igual a 69.

30

La comparación de los ejemplos 1 a 3 con los ejem-

337899



15

plos 4 y 5 muestra que las temperaturas de curado de 50°C, y menores, durante periodos de tiempo de 24 horas, son insuficientes para producir resinas acabadas que tengan las propiedades deseadas de dureza, es decir, una dureza mayor de 80, según se determina por el ensayo Barcol 935.

Ejemplo 6

Se repitió el Ejemplo 4, salvo en que las condiciones de curado fueron 24 horas a 80°C. La resina resultante tenía una dureza de 82.

La comparación de los ejemplos 1 a 5 con el Ejemplo 6 muestra el carácter crítico de la temperatura de curado de las composiciones de la invención. Es necesario emplear una temperatura de curado de al menos aproximadamente 80°C, para obtener resinas acabadas que tengan una dureza Barcol 935 mayor que 80.

Ejemplo 7

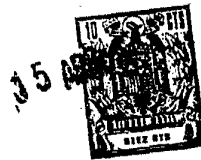
En la experiencia de este ejemplo, una cantidad suficiente de los copolímeros de hexeno-1 y anhídrido maleico, antes descritos, fué disuelta en epíclorhidrina (monoepóxido líquido saturado), de forma que la relación entre anhídrido y epóxido fué igual a 0,5. La solución fué curada a 50°C durante 30 días, y luego a 100°C durante 30 días adicionales. Se necesitaron al menos 10 días antes de que solidificase el líquido, e incluso después del anterior curado prolongado, la resina resultante tenía una dureza Barcol 935 de tan solo 55.

Aunque las anteriores composiciones resinosas tienen excelentes propiedades de dureza, es muy deseable, en algu-



nas aplicaciones, como se ha indicado antes, que las resinas tengan además excelentes propiedades de estabilidad térmica. Una resina tiene excelentes propiedades de estabilidad térmica si tiene una temperatura de distorsión térmica elevada, según se mide por el ensayo ASTM D-648-56. Las resinas epoxídicas usuales, hechas de diepóxidos que son curados con catalizadores de amina, tienen temperaturas de distorsión térmica del orden de 80 a 100°C. Usualmente es necesario utilizar anhídridos y dianhidridos de tipo aromático, como agentes de curado de las resinas epoxídicas, para obtener resinas acabadas que tienen temperaturas de distorsión térmica mayores de 150°C. Se ha hallado ahora que las nuevas composiciones líquidas de la invención, antes descritas, se pueden convertir en resinas infusibles duras que tienen altas temperaturas de distorsión, sin usar anhídridos aromáticos como agentes de curado.

Según este aspecto de la invención, una nueva composición que puede ser curada para formar una resina sólida infusible, que tiene excelentes propiedades de dureza y estabilidad térmica, comprende una solución, líquida a temperatura ambiente, de una mezcla de: un compuesto sólido que contiene al menos dos grupos anhídrido succínico, y menos de tres dobles enlaces conjugados cuando uno de los dobles enlaces conjugados está entre los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo de un grupo anhídrido succínico; una amina terciaria no conjugada, soluble; y un compuesto mono-oxiránico líquido, olefínicamente insaturado, que contiene como únicos grupos funcionales un solo átomo de oxígeno oxiránico y un doble enlace olefínico que puede ser polimerizado mediante radicales libres.



En una realización de la invención, una nueva composición de resina que tiene excelentes propiedades de estabilidad térmica comprende el producto de reacción de una mezcla de: un polianhidrido sólido que contiene al menos dos grupos anhídrido succínico y menos de tres dobles enlaces conjugados está entre los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo de un grupo anhídrido succínico; una amina terciaria no conjugada, soluble; y un compuesto mono-oxiránico líquido, olefínicamente insaturado, que contiene como únicos grupos funcionales un solo átomo de oxígeno oxiránico y un doble enlace olefínico, que puede ser polimerizado mediante radicales libres; estando dicho polianhidrido y dicha amina terciaria disueltos de forma sustancialmente total en dicho compuesto mono-oxiránico líquido, formando una solución líquida a aproximadamente la temperatura ambiente, antes de que el curado sea sustancialmente total.

En otra realización de la invención, un nuevo método para preparar una resina sólida infusible, que tiene alta temperatura de distorsión térmica, comprende: formar una solución líquida de un compuesto sólido que contiene al menos dos grupos anhídrido succínico y menos de tres dobles enlaces conjugados cuando uno de los dobles enlaces conjugados está entre los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo de un anhídrido succínico, y un compuesto mono-oxiránico líquido, olefínicamente insaturado, que contiene como únicos grupos funcionales un solo átomo de oxígeno oxiránico, y un doble enlace olefínico que puede ser polimerizado mediante radicales libres, reticular dicho compuesto sólido y compuesto mono-

337899



oxiránico sólido, sustancialmente haciendo solo reaccionar el átomo de oxígeno oxiránico con los grupos anhídrido; y polimerizar luego dicho compuesto mono-oxiránico, por el doble enlace, a temperatura de al menos 80°C.

5 En aún otra realización de la invención, un método para preparar una resina sólida infusible que tiene alta temperatura de distorsión térmica comprende: formar una solución líquida de un compuesto sólido que contiene al menos dos grupos anhídrido succinico y menos de tres
10 dobles enlaces conjugados cuando uno de los dobles enlaces conjugados está entre los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo de un grupo anhídrido succinico; una amina terciaria no conjugada, soluble; y un compuesto mono-oxiránico líquido, olefínicamente insaturado,
15 que contiene como únicos grupos funcionales un solo átomo de oxígeno oxiránico y un doble enlace olefínico, que puede ser polimerizado mediante radicales libres; reticular de forma sustancialmente total los compuestos de polianhídrido y mono-oxirano, por los grupos anhídrido y epoxídicos; y
20 luego seguir reticulando el compuesto mono-oxiránico por el doble enlace olefínico, a una temperatura de al menos 80°C.

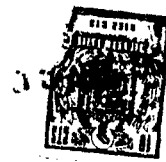
 Aunque no es seguro, se cree que la presencia de la amina terciaria en las composiciones antes descritas
25 tiene una función doble, ya que actúa acelerando la reacción de reticulación de epóxido-anhídrido, a una temperatura menor, al mismo tiempo que inhibe la polimerización térmica del compuesto mono-oxiránico insaturado. Así, se cree que las resinas acabadas que tienen temperaturas de
30 distorsión térmica inesperadamente altas son resultado del

337899



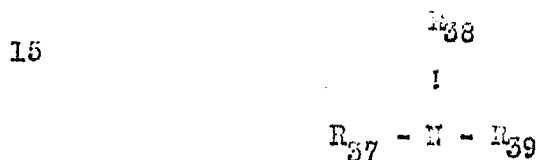
método de curar en secuencia las composiciones líquidas de la invención. Es decir, para obtener resinas acabadas, es decir, resinas finalmente curadas, que tienen temperaturas de distorsión térmica inesperadamente altas, además de gran dureza, es necesario reticular primero de forma sustancialmente total los compuestos de polianhidrido y mono-oxiránico olefinicamente insaturado, solo por interacción de los grupos anhídrido y epoxídicos, y luego seguir reticulando las resinas por polimerización interna de los compuestos mono-oxiránicos olefinicamente insaturados, por los dobles enlaces olefínicos que pueden ser polimerizados mediante radicales libres. Aunque se ha hallado que las aminas terciarias, que serán definidas más adelante, son particularmente eficaces en las composiciones de la invención para utilizar el anterior método, se puede usar cualquier medio adecuado para inhibir sustancialmente la polimerización del compuesto mono-oxiránico olefinicamente insaturado, hasta que se haya completado sustancialmente la reacción de reticulación de anhídrido-epóxido. Por resina finalmente curada se quiere decir que ya han tenido lugar las reacciones de reticulación por el oxígeno oxiránico y anhídrido, y las reacciones de polimerización interna.

Se ha hallado que las aminas terciarias solubles han de ser no conjugadas, para que sean útiles en las composiciones de la invención. Es decir, las aminas terciarias pueden ser cualquier compuesto orgánico soluble que contenga al menos un grupo amina terciaria que esté exento de conjugación respecto a otros grupos amina terciaria, teniendo dicho compuesto orgánico todos sus átomos de nitró-



geno presentes solo como parte de los grupos amina terciaria. Por exento de conjugación respecto a otros grupos amina terciaria se quiere decir que el átomo de nitrógeno de un grupo amina terciaria no está conectado a un átomo de nitrógeno de otro grupo amina terciaria por átomos alternados con enlaces sencillos y dobles. Las aminas terciarias preferidas son las monoaminas que contienen solo C, H y N. Por amina terciaria soluble se quiere decir soluble sustancialmente por completo en la solución del sistema de poli-anhídrido-monoepóxido olefínicamente insaturado concretamente empleado.

Una clase adecuada de aminas terciarias se puede representar por la fórmula general:

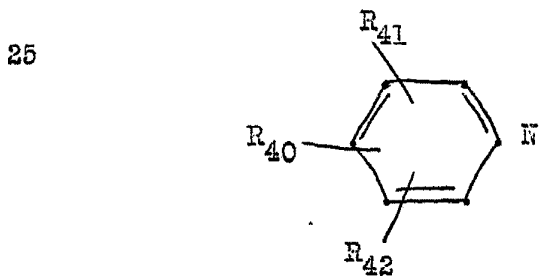


donde R_{37} , R_{38} y R_{39} pueden ser iguales o diferentes, y pueden ser un radical hidrocarbonado, según se ha definido antes, que tiene de 1 a 37 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado sustituido, según se ha definido, que tiene de 1 a 37 átomos de carbono, y donde la suma de los átomos de carbono de R_{37} , R_{38} y R_{39} es menor de 40, y donde en el término "alcohilo", para R_{37} , R_{38} y R_{39} , se incluyen tanto los grupos saturados como los insaturados. Entre los ejemplos de aminas terciarias adecuadas que tienen la anterior fórmula se incluyen: trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, tri-n-hexilamina, tri-n-heptilamina, trifenilamina, tri-n-decilamina, alfa-metilbencildimetilamina, N,N-dietilanilina, N-etil-N-fenilbencilamina, N,N-dimetilbencil-



amina, N,N-dietilalilamina, N,N-dimetilciclohexilamina,
N,N-difenilmetilamina, N-metil-N-fenilbencilamina, N,N-
dimetil-p-nitrosoanilina, meta-dietilaminofenol, dimetil-
aminometilfenol, N,N-dietildodecilamina, tridimetilamino-
5 metilfenol, metacrilato de dimetilaminoetilo, N,N-di-n-
propilanilina, N,N-dietil-o-toluidina, N,N-di etil-p-tolui-
dina, N,N-dimetil-1-naftilamina, N,N-dietil-1-naftilamina,
N-etil-N-metil-anilina, p-bromo-N,N-dimetilanilina, p-bromo-
N,N-dietilanilina, N,N-dimetil-m-toluidina, N,N-di etil-m-
10 toluidina, N,N-dietil-2,4-dimetilanilina, p-cloro-N,N-die-
tilanilina, N,N-di etil-2,5-dimetilanilina, N-bencil-N-etil-
m-toluidina, N,N-alfa-trimetilbencilamina, tri-n-propilami-
na, tri-n-butilamina, triisopentilamina, tripentilamina,
N,N-dimetiloctadecilamina, N,N-dimetil-2-etilhexilamina,
15 trioctilamina, y tridodecilamina.

Las aminas terciarias preferidas son las monoaminas
en las que el átomo de nitrógeno del grupo amina es uno de
los átomos del anillo, de un anillo aromático. Son particu-
lamente preferidas las monoaminas-terciarias de anillo
20 único, donde el átomo de nitrógeno del grupo amina es uno
de los átomos del anillo de un anillo aromático, es decir,
la piridina y piridinas sustituidas, representadas por la
fórmula:



30 donde R₄₀, R₄₁ y R₄₂ pueden ser iguales o diferentes, y



son hidrógeno, un radical hidrocarbonado, según se ha definido antes, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado sustituido, según se ha definido, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; y donde en el término "alcohilo" se incluyen tanto los grupos saturados como los insaturados. Entre los ejemplos de aminas terciarias adecuadas que tienen la anterior fórmula se incluyen: piridina, 2-alilpiridina, 3-etilpiridina, 4-etilpiridina, 2-bencilpiridina, 2-isopropilpiridina, 4-fenilpiridina, 3-bromopiridina, 2-cloropiridina, vinilpiridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 3,5-dicianopiridina, 3,5-dimetilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, y 2,4,6-trimetilpiridina.

Se ha hallado que el uso de aminas terciarias conjugadas, tal como fenazina, produce una resina finalmente curada que tiene propiedades de estabilidad térmica que solo son ligeramente mejores que las propiedades de la resina finalmente curada, curada solo por medios térmicos.

Entre los ejemplos de otras aminas terciarias adecuadas se incluyen: N,N-dietil-m-fenetidina, N,N,N',N'-tetrametilmetiléndiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetraetiletiléndiamina, trietiléndiamina, quinolina, quinaldina, 2,6-dimetilquinolina, 2-cloroquinolina, isopirrol, oxazol, isotiazol, 1,2,3,4-trioxazol, 1,2,4-oxazina, 1,4-oxazina, indolenina, 4-piridina, indozazina, benzoxazol, y acridina.

Según la invención, una forma preferida de conseguir el anterior curado en secuencia consiste en añadir a la solución líquida del polianhidrido definido y monoepóxido olefínicamente insaturado definido, una amina terciaria



soluble no conjugada. El curado se ha de hacer ahora en dos etapas, siendo la segunda etapa a mayor temperatura que la temperatura de curado de la primera etapa. El tiempo y temperatura de cada etapa de curado variarán en amplio intervalo, dependiendo, entre otras cosas, de la reactividad del monoepóxido y polianhidrido concretamente usados, además de la cantidad y tipo de amina terciaria de la composición. Sin embargo, la amina terciaria actúa catalizando la reacción de reticulación anhídrido-epóxido, a temperatura menor que la que sería posible en ausencia de la amina terciaria. La velocidad de la reacción de reticulación es función directa de la temperatura empleada y de la cantidad de amina terciaria usada. Además, la reacción de reticulación es una reacción exotérmica, y se han de emplear medios para controlar la temperatura, para evitar que llegue a ser tan alta que tenga lugar la polimerización simultánea del monoepóxido, o incluso la carbonización de la resina. Por tanto, durante la primera etapa de curado se mantiene preferiblemente una temperatura baja, generalmente por debajo de 80° C. Las temperaturas de curado preferidas, en la primera etapa, para composiciones que contienen una amina terciaria soluble, están comprendidas entre 10 y 60° C, siendo las temperaturas más preferidas las del ambiente (aproximadamente 25° C). El tiempo de curado depende de otras variables, pero es adecuado de 0,1 a 50 horas, o más, y usualmente es de 0,5 a 24 horas.

Las composiciones se hacen duras e infusibles durante la primera etapa de curado, y el aumento de la temperatura durante la segunda etapa de curado no provoca reacción exotérmica alguna. La temperatura de curado en la segunda



etapa ha de ser lo suficientemente alta para superar el efecto de inhibición de la polimerización que tiene la amina terciaria soluble. En general, la temperatura de curado durante la segunda etapa debe ser mayor de 80° C, y
5 preferiblemente debe ser de 100 a 180° C, y más preferiblemente igual a aproximadamente 150° C. El límite superior de temperatura no debe superar al punto de estabilidad
10 térmica de la resina, que varía, pero usualmente es menor que aproximadamente 300° C. De nuevo, el tiempo de curado depende de otras variables, especialmente de la temperatura y cantidad de amina en la composición, pero generalmente es de 0,1 a 100 horas, siendo el tiempo usual de curado de 0,5 a 24 horas.

La polimerización de la anterior segunda etapa de
15 curado fué iniciada por medios térmicos. La polimerización se puede promover también de forma adecuada por otros medios de radicales libres, tal como por radiación de luz ultravioleta a menores temperaturas, radiación mediante un acelerador de Van de Graeff, radio, u otros medios que producen
20 partículas atómicas.

La cantidad de amina terciaria soluble no conjugada a emplear debe ser tal que la polimerización del monoepóxido olefinicamente insaturado sea sustancialmente inhibida hasta que el polianhidrido y el monoepóxido hayan sido re-
25 ticulados de forma sustancialmente total por interacción de los grupos anhídrido y epóxido. Esta cantidad variará dependiendo de las actividades del polianhidrido, monoepóxido y amina terciaria, y de la temperatura de curado. En general, cuanto mayor sea la temperatura de la primera etapa de curado, más amina será requerida para fines de inhi-
30



bición, pero esta cantidad aumentada de amina promueve una
reacción exotérmica de reticulación de anhídrido-epóxido,
como se ha indicado antes, y se han de proporcionar medios
para controlar la temperatura de curado dentro de los lími-
5 tes deseados. En general, la cantidad de amina terciaria
soluble a emplear será de 0,01 a 20 partes en peso de amina
por 100 partes de la solución de polianhidrido-monoepóxido.
La concentración preferida de amina terciaria es usualmente
de 2 a 5 partes en peso por 100 partes de solución de poli-
10 anhídrido-monoepóxido.

El método de adición de las aminas terciarias ace-
leradoras es crítico. Se han de añadir a la mezcla de poli-
anhídrido y monoepóxido después de haberse disuelto el po-
lianhidrido en el monoepóxido, ya que normalmente se requie-
15 re más tiempo para disolver el polianhidrido en el monoepó-
xido que para que las aminas aceleradoras endurezcan la
mezcla. En consecuencia, si se añade primero la amina al
monoepóxido, y el poliannhidrido es añadido a esta mezcla,
puede que se endurezca la composición antes de haberse di-
20 suelto todo el poliannhidrido, y se producirá una composi-
ción granulosa de males propiedades químicas y físicas.

La invención se describirá más con referencia a
los siguientes ejemplos específicos.

En todos los ejemplos que siguen, el polianhidrido
25 empleado fué el copolímero de anhídrido maleico y hexano-1.
descrito y usado en los anteriores ejemplos 1 a 7, y el mo-
noepóxido olefinicamente insaturado fué metacrilato de
glicidilo. Se disolvió en el monoepóxido el polianhidrido
suficiente para que la relación A/E fuera igual a 0,5. La
30 amina se añadió a la solución del anhídrido en el epóxido.



Ejemplo 8

En la experiencia de este ejemplo se añadieron 3 partes por 100 partes de resina (p/p) de 2,6-lutidina, a la solución del polianhidrido en metacrilato de glicidilo.
5 La solución fué curada en una primera etapa durante 24 horas a temperatura ambiente, y fué curada durante 24 horas adicionales a 150° C. La dureza Barcol 935 de la resina finalmente curada fué igual a 96, y la temperatura de distorsión térmica fué igual a 269° C.

10

Ejemplo 9

Se repitió el Ejemplo 8, salvo en que la 2,6-lutidina fué reemplazada por 3 p/p de acridina, y el tiempo de la primera etapa de curado se aumentó hasta 72 horas. La
15 resina finalmente curada tenía un rendimiento del 92 %, y una temperatura de distorsión térmica igual a 169° C.

La comparación de los ejemplos 1, 8 y 9 muestra que la adición de una amina terciaria a la composición usada en el Ejemplo 1 aumenta las propiedades de estabilidad térmica de la resina finalmente curada.
20

Ejemplo 10

Se repitió el Ejemplo 9, salvo en que la concentración de acridina se redujo a 0,5 p/p, y el tiempo de la
25 primera etapa de curado se redujo a 24 horas. La resina finalmente curada tenía una dureza igual a 96, y una temperatura de distorsión térmica igual a 248° C.

La comparación de los ejemplos 9 y 10 ilustra el efecto de la temperatura y concentración sobre la temperatura de distorsión térmica de la resina finalmente curada.
30



Ejemplo 12

Se repitió el Ejemplo 11, salvo en que el 0,1 %
de acridina fué reemplazado por 3 p.p.r de 3-picolina. La re-
5 sina finalmente curada resultante tenía una dureza igual a
88, y una temperatura de distorsión térmica de 61° C.

Ejemplo 13

Se repitió el Ejemplo 12, salvo en que la tempera-
10 tura de la segunda etapa de curado fué aumentada hasta 75° C.
La resina finalmente curada tenía una dureza igual a 91, y
una temperatura de distorsión térmica de 92° C.

Ejemplo 14

15 Se repitió el Ejemplo 13, salvo en que la tempera-
tura de la segunda etapa de curado fué aumentada hasta 100°
C. La resina finalmente curada tenía una dureza igual a 93,
y una temperatura de distorsión térmica de 113° C.

Ejemplo 15

20 Se repitió el Ejemplo 14, salvo en que la tempera-
tura de la segunda etapa de curado fué aumentada hasta 150°
C. La resina finalmente curada tenía una dureza igual a
96, y una temperatura de distorsión térmica de 249° C.

25 La comparación de los ejemplos 12 a 15 muestra el
efecto de la temperatura de la segunda etapa de curado, pa-
ra superar el efecto de inhibición que tiene la concentra-
ción de la amina terciaria. Estos ejemplos muestran clara-
mente que a medida que se aumenta la temperatura de la se-
30 gunda etapa de curado se aumentó la temperatura de distor-

337899



sión térmica de la resina finalmente curada, hasta un máximo de 249° C. El Ejemplo 12 muestra, igual que el Ejemplo 11, que se obtiene una resina muy dura (dureza mayor que 80), incluso a 50° C, cuando hay una amina presente, pero la temperatura de la segunda etapa ha de ser de al menos 80° C para obtener una resina finalmente curada que tenga tanto excelente dureza como excelente estabilidad térmica.

10 Ejemplo 16

Se repitió el Ejemplo 15, salvo en que la concentración de 3-picolina fué reducida a 1,0 p.p.r. La resina finalmente curada tenía una dureza igual a 95, y una temperatura de distorsión térmica de 264° C.

15 Ejemplo 17

Se repitió el Ejemplo 16, salvo en que la concentración de 3-picolina fué reducida a 0,5 p.p.r. La resina finalmente curada tenía una dureza igual a 97, y una temperatura de distorsión térmica de 260° C.

20 Ejemplo 18

Se repitió el Ejemplo 17, salvo en que la concentración de 3-picolina fué reducida más, hasta 0,1 p.p.r. La resina finalmente curada tenía una dureza igual a 95, y una temperatura de distorsión térmica de 226° C.

25 Ejemplo 19

Se repitió el Ejemplo 18, salvo en que la concentración de 3-picolina fué reducida más, hasta 0,006 p.p.r.



La resina finalmente curada tenia una temperatura de distorsión térmica de 122° C.

Ejemplo 20

5 Se repitió el Ejemplo 19, salvo en que la concentración de 3-picolina fué 0,002 p/r. La resina finalmente curada tenia una temperatura de distorsión térmica de 108° C.

10 La comparación de los ejemplos 15 a 20 muestra el efecto de la concentración de 3-picolina sobre la temperatura de distorsión térmica de la resina finalmente curada. La concentración óptima de 3-picolina, para una temperatura de la segunda etapa de curado igual a 150° C, está comprendida aproximadamente entre 0,5 y 1,5 p/r. Las concentraciones mayores (Ejemplo 15) producen temperaturas de distorsión
15 térmica ligeramente menores, mientras que las concentraciones menores (Ejemplos 18 a 20) producen temperaturas de distorsión térmica menores. El Ejemplo 1 muestra que la temperatura de distorsión térmica de la misma composición, curada de la misma forma, pero sin añadir 3-picolina, fué
20 91° C. Así, la adición de cantidades muy pequeñas, es decir, de 0,002 p/r, de una amina terciaria, produce un aumento de la temperatura de distorsión térmica de la resina finalmente curada.

Ejemplo 21

25

Se repitió el Ejemplo 9, salvo en que la acridina fué reemplazada por fenazina, una diamina terciaria conjugada. La resina finalmente curada tenia una dureza igual a 91, y una temperatura de distorsión térmica de 96° C.

30

La comparación de los ejemplos 1, 9 y 21 muestra



que la adición de una diamina conjugada no produce en la resina finalmente curada más perfeccionamientos adicionales que si no se usara en absoluto ningún compuesto amínico.

Ejemplo 22

5

En la experiencia de este ejemplo, se reemplazó en la composición de base el metacrilato de glicidilo por éter alil glicidílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$). Se añadió a la solución del copolímero de anhídrido maleico y hexano-1, 10 en el éter alil glicidílico, 3 ppr de 3-picolina y 1 ppr de VAZO (alfa, alfa'-azodisobutironitrilo). La composición fué curada en tres etapas, la primera etapa a temperatura ambiente durante 24 horas, la segunda etapa a 50° C durante 24 horas, y la tercera etapa a 100° C durante 24 horas. 15 La resina finalmente curada tenía una dureza igual a cero, y una temperatura de distorsión térmica de 41° C.

Ejemplo 23

Se repitió el Ejemplo 22, salvo en que se prescindió del VAZO, y el curado tuvo lugar en dos etapas, la primera etapa a temperatura ambiente durante 24 horas, y la segunda etapa a 150° C durante 24 horas. La resina finalmente curada tenía una dureza igual a 15, y una temperatura de distorsión térmica de 23° C.

25

La comparación de los ejemplos 22 y 23 muestra que algunos monoepóxidos insaturados no son adecuados para producir resinas finalmente curadas que tengan la gran estabilidad térmica de las composiciones de la invención. El ejemplo 22 muestra que incluso con adición de un catalizador de radicales libres, tal como el VAZO, las propiedades de 30

15 ABR.



estabilidad térmica de la resina finalmente curada no son perfeccionadas en gran medida. Ello muestra que el doble enlace del éter alil glicidílico no es tal que se pueda polimerizar mediante radicales libres.

5

Ejemplo 24

En la experiencia de este ejemplo se añadió a acetato de glicidilo ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$) una cantidad de copolímero de anhídrido maleico y hexano-1 suficiente para formar una solución líquida que tenía una relación A/E igual a 0,5. Se añadió a la solución 5 p.p.r de 3-picolina. Esta composición fué curada a temperatura ambiente durante 24 horas, y la resina finalmente curada tenía una dureza igual a 44.

10

Ejemplo 25

15

Se repitió el Ejemplo 24, salvo en que la concentración de 3-picolina fué reducida a 3 p.p.r, y el curado tuvo lugar en dos etapas, la primera etapa durante 24 horas a temperatura ambiente, y la segunda etapa durante 24 horas a 50° C. La resina finalmente curada tenía una dureza igual a 52, y una temperatura de distorsión térmica de 47° C.

20

La comparación de los Ejemplos 24 y 25 con el Ejemplo 1 y los Ejemplos 18 a 20 muestra que un monoepoxido saturado no produce las resinas finalmente curadas que tienen la gran dureza y las altas propiedades de estabilidad térmica de las composiciones de la invención.

25

Como se ha indicado antes, las composiciones de la presente invención son útiles en muchas aplicaciones, tales como adhesivos, encapsulación, etc. En aún otro aspecto de la presente invención, se ha hallado que con las composicio-

30



nes de la presente invención se preparan estratificados de vidrio que tienen resistencias a la flexión, resistencia a los disolventes químicos, y características de intemperie inesperadamente superiores.

5 Según este aspecto de la invención, se ha hallado un artículo manufacturado que posee propiedades de resistencia a la flexión, resistencia química y a los disolventes, y características de intemperie superiores, que comprende capas de un material poroso inerte, impregnadas y
10 mantenidas juntas por el producto de reacción de una mezcla que comprende: un compuesto sólido que contiene al menos dos grupos anhídrido succínico y menos de tres dobles enlaces conjugados cuando uno de los dobles enlaces conjugados está entre los átomos de carbono en alfa respecto a
15 los grupos carbonilo de un grupo anhídrido succínico; y un compuesto mono-oxiránico líquido, olefínicamente insaturado, que contiene como únicos grupos funcionales un solo átomo de oxígeno oxiránico, y un doble enlace olefínico que puede ser polimerizado mediante radicales libres; estando
20 dicho compuesto sólido disuelto de forma sustancialmente total en dicho compuesto mono-oxiránico líquido, para formar una solución líquida a temperatura ambiente, antes de dicha impregnación.

 La estratificación es la práctica de disponer juntas una multiplicidad de hojas de material, y consolidar
25 las hojas con alguna forma de aglutinante, tal como un adhesivo o resina sintética, formando una estructura unitaria. El núcleo, o material de hoja de base, es usualmente de naturaleza fibrosa. El material fibroso más corriente
30 para su uso en estratificados es la celulosa, que en sus

337899



formas más populares es hojas de papel, algodón y lino. Cualquier material de hoja fibrosa porosa se puede usar de forma adecuada como núcleo o material de base de los
5 estratificados, ya sea natural, como el algodón, o sintético, como el nylon. La chapa de madera es también un material de núcleo adecuado, igual a el vidrio tejido y otras telas, papel de amianto, sisal, cáñamo, etc. La tela de vidrio tejida es el material de núcleo preferido para los estratificados de la invención.

10 Las telas de vidrio tejidas son bien conocidas, y se dispone de ellas fácilmente en el comercio. Las telas vienen con diferentes tejidos, de diversos espesores, y usando diversos tamaños de hilo. El hilo está compuesto de
15 "hilos únicos" torcidos o plegados juntos. El "hilo único" está compuesto por una multiplicidad de filamentos de vidrio que son extruídos por los orificios del fondo de un depósito que contiene vidrio líquido. Los filamentos individuales de vidrio son muy abrasivos y friables. Como
20 resultado, se ha de aplicar a los filamentos un lubricante o acabado, usualmente un material tipo almidón, para permitir que sean eventualmente tejidos. Los fabricantes de telas de vidrio tejidas aplican diversos lubricantes o acabados, para reforzar la utilidad de sus productos, con
25 tipos concretos de adhesivos. Por ejemplo, algunos acabados son coloreados, y serían indeseables para su uso cuando se desean productos incoloros, o algunos acabados son químicamente incompatibles con el adhesivo o resina a aplicar. En la preparación de los estratificados de la invención es particularmente deseable, cuando se usa un núcleo
30 de tela de vidrio, que la tela de vidrio tenga un primer

337899



revestimiento o acabado que reaccione químicamente, bajo las condiciones de curado, con al menos uno de los componentes de la composición aglutinante del estratificado. Son particularmente preferidos los acabados silánicos, que están químicamente unidos al vidrio, pero dejan grupos reactivos libres sobre la superficie del vidrio. Estos grupos reactivos libres se eligen preferiblemente de la clase que consta de grupos vinílicos ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$ y $-\text{SH}$.

Los estratificados se pueden preparar por cualquier método adecuado. Las hojas de material de núcleo son impregnadas o revestidas por cualquier medio adecuado, tal como por aplicación a pincel o por inmersión, y el apilamiento se puede hacer en húmedo, es decir, se apilan o se forman capas con una multiplicidad de hojas, una sobre otra, mientras las composiciones de la invención están húmedas o pegajosas. Luego son consolidados los estratificados, por aplicación de calor y presión, si se desea. La aplicación de calor y una presión mayor que 70 kg/cm^2 manom., preferiblemente de 84 a 210 kg/cm^2 manom., es el método de curado preferido, ya que el uso de altas presiones proporciona un método para controlar el contenido de aglutinante o resina en el estratificado, por expulsión mediante prensado del exceso de resina, y para obtener estratificados que tienen resistencias a la flexión inesperadamente altas.

Una de las características de los estratificados preparados usando la composición de resina de la invención como aglutinante, es que se requiere menor cantidad total de resina para conseguir estratificados que tienen propiedades físicas óptimas. Usualmente, los estratificados con núcleo de tela de vidrio, preparados a partir de resinas de



poliéster y diepoxídicas comerciales, tales como Epon 828 (éter diglicidílico del bisfenol A, que tiene un equivalente epoxídico de 175 a 200), requieren un contenido de resina relativamente grande, de aproximadamente 30 a 50%, para obtener productos acabados que tengan propiedades físicas óptimas. Los estratificados con núcleo de tela de vidrio, formados usando la composición de la invención, requieren menos resina, usualmente de 15 a 30%, para obtener propiedades óptimas. Desde luego, se puede usar más o menos resina; por ejemplo, el contenido de resina puede variar entre 5 y 80% en peso, calculado sobre el total del estratificado.

Para mayor facilidad de preparación de los estratificados es importante la viscosidad de la solución impregnadora de resina líquida. La viscosidad de las soluciones líquidas de las composiciones de la invención aumenta al aumentar la viscosidad del monoepóxido, al aumentar el peso molecular del polienhidrido, y al aumentar la relación A/E, siendo soluciones de viscosidad adecuada para una fácil estratificación aquellas en las que la relación A/E está comprendida entre 0,25/1 y 1:1. Cuando la relación A/E es mayor de aproximadamente 1:1, la viscosidad de la solución es demasiado alta para que sea un líquido con el que se pueda trabajar. La viscosidad no se puede reducir de forma adecuada por aplicación de calor, ya que ello promueve el endurecimiento prematuro de la resina, antes de que pueda ser extendida uniformemente y se pueda haber formado el estratificado de forma adecuada. Sin embargo, se ha hallado que la viscosidad de las soluciones se puede reducir de forma adecuada por adición de diluyentes iner-

337899



tes no reactivos, tales como acetonas, metiletilcetona, cloruro de propileno y ciclohexanona. Así, se pueden aplicar al material de núcleo revestimientos en los que la relación A/E es mayor que 1:1.

5 Se ha hallado además que se puede formar un "producto preimpregnado", no pegajoso, para su uso en técnicas de apilamiento en seco, usando las composiciones de la invención cuya viscosidad ha sido reducida por adición de un disolvente inerte no reactivo, que tenga una volatilidad tal
10 que pueda ser eliminado de la superficie del material de núcleo revestido, a una temperatura menor que la temperatura de curado de la composición exenta de disolvente. Es decir, se ha hallado, muy inesperadamente, que se puede hacer un artículo de manufactura sin pegajosidad, seco al tacto,
15 que luego puede ser consolidado en forma de estratificado, por aplicación de calor y presión a una multiplicidad apilada de productos preimpregnados secos.

 El hecho de que las composiciones de resina no curada de la invención formasen productos preimpregnados sin
20 pegajosidad fué muy sorprendente, ya que la preparación de productos preimpregnados sin pegajosidad implica usualmente el curado parcial de la resina o aglutinante a lo que se llama una etapa "B". No tiene lugar tal curado parcial de las composiciones de resina líquidas diluidas de las invención. Una simple evaporación del disolvente, que tiene
25 lugar por cualquier medio adecuado, tal como soplando un gas inerte, tal como nitrógeno, sobre el material de núcleo revestido, produce un revestimiento que es seco al tacto, y que puede ser termoendurecido subsiguientemente por aplicación de calor.
30

337899



Según la invención, se ha desarrollado un nuevo artículo manufacturado, que comprende una hoja de material fibroso poroso, que tiene sobre él un revestimiento sin pegajosidad, que comprende una mezcla íntima de un compuesto que contiene al menos dos grupos anhídrido succínico, y menos de tres dobles enlaces conjugados cuando uno de los dobles enlaces conjugados está entre los átomos de carbono en alfa respecto a los grupos carbonilo de un grupo anhídrido succínico; y un compuesto mono-oxiránico olefínicamente insaturado, que contiene como únicos grupos funcionales un solo átomo de oxígeno oxiránico y un doble enlace olefínico que puede ser polimerizado mediante radicales libres, donde, en dicha mezcla, la relación equivalente entre anhídrido y epóxido es al menos 1:1, preferiblemente de 1:1 a 3:1.

El curado del revestimiento del artículo manufacturado antes descrito, ya sea una sola hoja sin pegajosidad, o una multiplicidad de hojas sin pegajosidad o húmedas, en forma de estratificado, tiene lugar por calentamiento del artículo, durante al menos una porción del tiempo, bajo presión aumentada y a una temperatura mayor que 80°C. La presión de curado preferida es mayor que 70 kg/cm² manm., más preferiblemente entre 84 y 210 kg/cm² manom. La temperatura de curado puede ser de 80 a 250°C, preferiblemente de 100 a 200°C, durante tiempos tan cortos como 1 min, o menos, hasta de 10 a 50 horas, o más. Usualmente, el curado es en dos etapas, siendo la primera bajo las presiones aumentadas durante desde 1 min, o menos, hasta 10 min, seguido por un curado más lento a presión atmosférica, durante tiempos comprendidos entre 1 y 50 horas.

337899



Si se desea que el artículo manufacturado tenga gran estabilidad térmica, se puede emplear el curado en secuencia antes definido, usando los catalizadores amínicos antes definidos, en las cantidades antes descritas. El uso de los catalizadores amínicos no es preferido, ya que el catalizador tiende a promover el termoendurecimiento prematuro de los productos preimpregnados secos revestidos, y, muy inesperadamente, produce unos estratificados finalmente curados que tienen inferiores propiedades de resistencia a los disolventes.

Este aspecto de la invención se describiré más por referencia al siguiente trabajo experimental.

La solución de resina líquida, para su uso como aglutinante de los estratificados, fué preparada disolviendo una cantidad suficiente del copolímero de anhídrido maleico y hexeno-1, antes descrito, en metacrilato de glicidilo, de forma que la relación equivalente entre anhídrido y epóxido fué igual a 0,5. La solución se aplicó a pincel sobre cuadrados de 23 x 23 cm de tela de vidrio nº 181, que tenía un acabado aminosilánico A-1100, obtenida de la United Merchants Industrial Fabrics Division (División de telas industriales de United Merchants) de United Merchants and Manufacturers, Inc. Se aplicaron hojas adicionales de la tela de vidrio y la resina, hasta que se apilaron juntas doce hojas de núcleo de tela, con el revestimiento de resina entre ellas. Las hojas de tela fueron situadas una sobre otra de forma que las hebras más largas de la tela tejida estaban orientadas en la misma dirección.

Los estratificados fueron curados o consolidados por aplicación de calor y presión en una primera etapa,

337899



seguido por calentamiento adicional a mayor temperatura, en una segunda etapa.

Ejemplo 26

5 En el estratificado preparado para este ejemplo, no se usó catalizador en la composición de resina. El estratificado fué curando durante 24 horas a 100°C, usando una presión de 1350 kg/cm² manom., seguido por curado en una segunda etapa, durante 24 horas a 150°C, a presión atmosférica. El estratificado resultante tenía una resistencia a la flexión igual a 5586 kg/cm² manom., según se mide por el ensayo ASTM D-790-49T. El contenido de resina en el estratificado acabado fué igual a 22,4% en peso.

Ejemplo 27

15 En el estratificado preparado para este ejemplo, se añadió 3 p.p.r de 3-picolina a la composición de resina usada en el Ejemplo 26, antes de aplicar la resina a la tela de vidrio. El estratificado fué curado durante 24 horas a temperatura ambiente, usando 1350 kg/cm² manom., seguido por una segunda etapa de curado, durante 24 horas a presión atmosférica y 100°C. La resistencia del estratificado resultante a la flexión fué igual a 5460 kg/cm² manom. El contenido de resina en el estratificado acabado fué igual a 24% en peso.

25 La comparación de los estratificados de los Ejemplos 26 y 27 muestra que sus resistencias a la flexión iniciales son aproximadamente iguales, se emplee o no un catalizador.

337899



Ejemplo 28

En el estratificado preparado para este ejemplo se empleó una resina de poliéster del comercio, vendida bajo el nombre registrado de "Selectron". El estratificado fué curado durante 30 min a 77° C, bajo presión de 350 kg/cm² manom., seguido por curado durante 60 min a presión atmosférica y temperatura de 121° C. Estas condiciones de curado fueron empleadas porque fueron las recomendadas por la Pittsburgh Plate Glass Company, que suministró la resina Selectron. El estratificado finalmente curado tenía una resistencia a la flexión igual a 3619 kg/cm² manom. El contenido de resina en el estratificado acabado fué igual al 52 % en peso.

La comparación de los ejemplos 26 a 28 muestra las propiedades de resistencia a la flexión inesperadamente altas que tienen los estratificados preparados usando las composiciones de la invención. Los estratificados de tela de vidrio del comercio, en los que se usa resina de fenol y melamina,, tienen resistencias a la flexión del orden de 2100 kg/cm² manom.

Los tres estratificados descritos en los ejemplos 26 a 28 fueron sometidos a ensayo, para determinar las propiedades de resistencia térmica y a disolventes, usando como disolventes individuales: ácido sulfúrico que tenía un contenido de H₂SO₄ igual al 20 %; solución de hidróxido sódico al 10 %; agua; e isooctano. Los estratificados fueron sumergidos en cada uno de los disolventes y soluciones, durante un período de 4 días a temperatura de 71° C, y se volvieron a determinar sus resistencias a la flexión. El tratamiento térmico consistió en calentar los estratifi-



cados a 260° C durante 30 min. Las resistencias a la flexión de los estratificados, después de cada uno de los anteriores tratamientos, se resumen en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Tratamiento	Resistencia a la flexión, kg/cm ² manom.		
	<u>Ejemplo 26</u>	<u>Ejemplo 27</u>	<u>Ejemplo 28</u>
1. Térmico: 260° C durante 30 min	6398	3682	2716
2. H ₂ SO ₄ al 20 %	3968	1141	889
3. NaOH al 10 %	1045	348,3	310,8
4. Agua	5733	3185	3269
5. Isooctano	6000	5369	3500
6. Control	5586	5460	3619

La comparación de los estratificados de los Ejemplos 26 a 28 muestra que el estratificado preparado con una composición consistente esencialmente en el polianhidrido sólido definido, y el compuesto mono-oxiránico olefínicamente insaturado definido, tiene una resistencia inesperadamente superior al efecto de los disolventes, y concretamente al efecto del ácido sulfúrico, hidróxido sódico y agua. Es particularmente sorprendente que el estratificado del Ejemplo 26 tenga una resistencia al agua tan excelente, ya que se espera generalmente que los estratificados que tienen menores tantos por ciento de resina sean más propensos a la absorción de agua y desestratificación debido a que se expulsa de la estructura estratificada la suficiente resina.

Ejemplo 29

Se repitió el Ejemplo 26, salvo en que solo se en-



plearon siete capas del núcleo de tela de vidrio. El curado
fue durante 90 min a 150° C, usando una presión de 1330
kg/cm² manom. en una primera etapa, seguido por 24 horas
a 150° C. El tanto por ciento de resina en el estratificado
5 do acabado fue igual a 25,8 % en peso. La resistencia a la
flexión del estratificado acabado fue igual a 5264 kg/cm²
manom.

La comparación de los ejemplos 26 y 29 muestra que
un estratificado de siete capas tiene sustancialmente la
10 misma resistencia a la flexión que un estratificado de doce
capas.

Ejemplo 30

Se preparó un estratificado igual que en el Ejemplo
15 26, salvo en que fue curado en una primera etapa durante
24 horas a 100° C, usando 1330 kg/cm² manom., seguido por
una segunda etapa de curado durante 24 horas a 150° C. Este
estratificado, junto con el del Ejemplo 26, fue sometido a
un ensayo de intemperie (ASTM D-1497) durante 500 horas.
20 También se sometió a este ensayo un estratificado diepoxi-
dico (Epon 826) usual, con núcleo de tela de vidrio y cura-
do con anhídrido ftálico. El estratificado preparado usan-
do las composiciones de la invención no mostró cambio de
color ni hinchamiento. El color del estratificado diepoxi-
25 dico se oscureció, y el estratificado del Ejemplo 26, usan-
do la resina Selectron, se hinchó apreciablemente.

Ejemplo 31

Se hizo una solución de resina líquida, para su
30 uso en la preparación de productos preimpregnados sin pega-



10
5
10
20
25
30

josidad, disolviendo una cantidad suficiente del copolíme-
ro de anhídrido maleico y hexeno-1, antes descrito, en me-
taacrilato de glicidilo y acetona (50 % en peso del copolí-
mero-metaacrilato de glicidilo), de manera que la relación
equivalente entre anhídrido y epóxido fué igual a 1 : 1.
La solución fué aplicada a pincel a la tela de vidrio 181
antes descrita. Después de la aplicación de la solución a
la tela de vidrio, se eliminó la acetona por secado al aire,
a temperatura ambiente. El producto preimpregnado estuvo
exento de pegajosidad en aproximadamente 5 a 10 min.

Subsiguientemente se apilaron juntos doce de los
productos preimpregnados, y se calentaron a 60° C durante
24 horas, a 1400 kg/cm² manom., y luego durante 24 horas a
150° C, a presión atmosférica.

15
20

Se halló que el estratificado finalmente curado te-
nía un contenido de resina del 30 %. La resistencia a la
flexión del estratificado fué igual a 5215 kg/cm² manom.

Se puede recurrir a las variaciones y modifi cacio-
nes tales que caigan dentro de la invención.

20
25
30

La presente solicitud que corresponde a la presenta-
da en Estados Unidos de América el 14 de marzo de 1.966 con
el número 533.868 se acoge a los beneficios del artículo 51
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

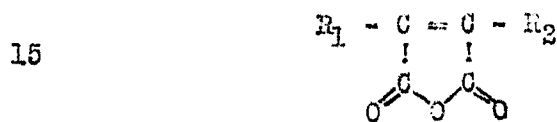
N O T A

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



se define cuando Y es $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$; $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$; o $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-R}''''$, donde R'''' es cualquier radical orgánico divalente que tenga de entre 1 y 20 átomos de carbono; y donde R₃₄ es un radical de hidrocarburo saturado que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono; 5 hidrógeno; halogeno; $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N}$; $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-NH}_2$; $\text{-COOR}''$ donde R'' es como se ha definido; ó $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-R}''''$ donde R'''' es como se ha definido cuando Y es $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-OR}''''$ donde R'''' es cualquier radical orgánico divalente que tenga entre 1 y 20 átomos de carbono.

10 32.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual dieno polimero sólido se produce por la copolimerización de un anhídrido ácido y carboxílico no saturado que tiene la fórmula general:



donde R₁ es hidrogeno, halogeno, un radical de hidrocarburo, o un radical de hidrocarburo sustituido, y R₂ es hidrógeno y átomos de halogeno; y un compuesto olefinico que tiene la 20 fórmula general:



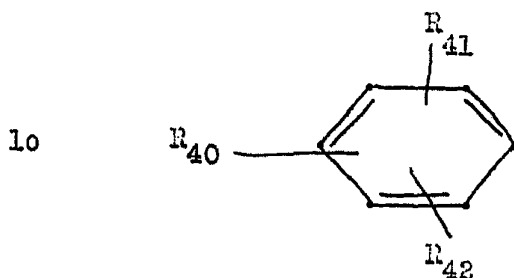
25 donde R₃ es un hidrogeno, halogeno, un radical de hidrocarburo o un radical de hidrocarburo sustituido, y x₁ y x₂ son hidrógeno, halogeno, un radical hidrocarburo, un radical de hidrocarburo sustituido, ó -OR donde R es un radical de hidrocarburo.

30 42.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación



donde R_{40} , R_{41} y R_{42} pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, un radical de hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono o un radical de hidrocarburo sustituido que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

5 9^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual se añade entre 0,01 y 20 partes en peso de una amina terciaria que tiene la fórmula:



15 en la cual R_{40} , R_{41} y R_{42} pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, un radical de hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono o un radical de hidrocarburo sustituido que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

10^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual la amina terciaria es 3-picolina.

20 11^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual la amina terciaria es 2,6-lutidina.

12^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual la amina terciaria es acridina.

25 13^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual se añade a la solución una mono-amina terciaria en la cual el átomo de nitrógeno del grupo amino es uno de los átomos de anillo de un anillo aromático.

30 14^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se cura la composición preparada.

337899



15^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el cual la composición preparada se cura por el compuesto de monooxirano que reacciona inicialmente en esencia de modo completo por medio
5 de el oxígeno de oxirano con los grupos anhídrido de dicho compuesto sólido y luego reacciona a través del doble enlace olefinico.

16^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el cual la composición
10 preparada se cura calentando dicha composición líquida a una temperatura por encima de los 80°C durante un tiempo suficiente para conseguir la producción de una resina que tiene una dureza Barcol 935 por encima de 80.

17^a.- Un procedimiento de preparar una resina no fusible sólida que tiene una temperatura de deformación por
15 el calor alta, a partir de una composición preparada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por reticular dicho compuesto sólido y dicho compuesto de monooxirano sustancialmente solo haciendo reac-
20 cionar el átomo de oxígeno de oxirano con los grupos anhídrido; y luego polimerizar dicho compuesto de monooxirano por medio del doble enlace a una temperatura de al menos 80°C.

18^a.- Un procedimiento de preparar una resina no
25 fusible y sólida, que tiene una temperatura de deformación por el calor alta, a partir de una composición preparada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por añadir a dicha solución líquida entre 0,01 y 20 por ciento en peso basado en dicha solución, de una amina terciaria no
30 conjugada soluble, curar parcialmente dicha solución líquida.



da en una primera etapa a una temperatura inferior a los 80°C por un tiempo suficiente para obtener una resina sólida; y curar luego finalmente la resina en una segunda etapa a una temperatura por encima de los 80°C;

5 19ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el cual la temperatura de curado de la segunda etapa es entre 90ª y 200ªC.

10 20ª.- Un procedimiento de preparar un artículo de manufactura caracterizado por aplicar a una hoja de material fibroso un recubrimiento libre de pegajosidad compuesto por la composición preparada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, y en la cual la relación de anhídrido a epóxido en dicha mezcla es al menos 1:1.

15 21ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el cual el material fibroso es una lámina de tejido de vidrio.

 22ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, en el cual el compuesto de monooxirano no saturado olefínicamente es metacrilato de glicidilo.

20 23ª.- Un procedimiento para preparar un artículo de manufactura caracterizado por impregnar capas de material inerte poroso con la composición líquida preparada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, manteniéndose juntas las capas impregnadas por medio del producto de reacción de dicha composición.

25 24ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, en el cual el material inerte poroso es un tejido de vidrio, y el compuesto sólido es el copolimero de anhídrido maleico y hexeno-1 que tiene al menos dos grupos anhídrido, y en el cual el compuesto de monooxirano no sa-



turado olefinicamente es metacrilato de glicidilo.

25º.- Un procedimiento para preparar una nueva composición capaz de transformarse termicamente por curado en una resina no fusible dura.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que sean especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 ABR. 1967

P.A.

Alberto de Elzabur
Por Elzabur