

349720



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIADUCTOS CRIS-
TALINOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, re-
sidente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se sabe que por poliadición de ácidos carboxílicos alifáticos polivalentes a poliepóxidos (por ejemplo, éteres poliglicídílicos de bisfenol A) pueden obtenerse productos sintéticos reticulados de gran flexibilidad. Existe
5. aquí la regla de que la flexibilidad de los productos aumenta a medida que se eleva la proporción de las cadenas alifáticas. Sin embargo, los productos se vuelven visiblemente más blandos y al final presentan, con un alargamiento de rotura moderado, resistencias mecánicas sólo muy pequeñas.
10. Ahora se ha descubierto que por poliadición

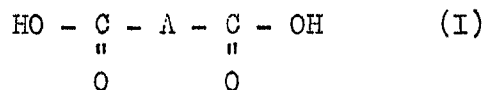


- de determinados ácidos dicarboxílicos de cadena larga, que contienen en la cadena grupos carboxílicos o puentes de oxígeno etéreo alternantes, a diepóxidos, se llega a productos sintéticos de un nuevo tipo, dotados de una combinación inesperada, y para numerosas aplicaciones técnicas ventajosa, de propiedades mecánicas y físicas. Las nuevas materias sintéticas son, a la temperatura del ambiente, cristalinas y tenaces y, con gran alargamiento de rotura, presentan sorprendentemente gran resistencia a la tracción; a temperatura elevada se comportan, en cambio, con la elasticidad del caucho. Para que se obtenga esta combinación de propiedades, única hasta ahora no sólo en el campo de las resinas epóxidas, sino en todo el campo de las materias sintéticas, los ácidos dicarboxílicos de cadena larga empleados para la poliadición deben cumplir condiciones estructurales muy determinadas. Deben estar estructurados por cadenas polimetilénicas que alternen de manera regular con grupos de éster carboxílico o átomos de oxígeno etéreo. Además, el cociente $\frac{Z}{Q}$ (donde Z significa el número de átomos de carbono en el elemento estructural, o sea la agrupación química más pequeña que se repite en la cadena, y Q significa el número de puentes de oxígeno en el elemento estructural) debe importar a lo menos 5, y preferentemente, a lo menos 6, para lo cual se cuentan como átomos de carbono de los elementos estructurales, además de los átomos de carbono de las cadenas polimetilénicas de los sillares fundamentales, también los átomos de carbono en los grupos de éster carboxíli-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



co. Por otra parte, en la cadena del respectivo ácido dicarboxílico la suma total de los átomos de carbono que aparecen en las cadenas de carbono alternantes de los sillares fundamentales debe importar 50 a lo menos. La relación estequiométrica de los componentes de la reacción debe además elegirse de modo que por 1 equivalente de grupos epóxidos del compuesto diglicídico entren de 0,8 a 1,1 equivalentes de grupos carboxílicos del ácido dicarboxílico.

10. Objeto de este invento es, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de poliaductos cristalinos, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de poliaductos, ácidos dicarboxílicos de cadena larga, de la fórmula



15. en la que

A significa un radical esencialmente lineal en el que las cadenas polimetilónicas alternan de manera regular con átomos de oxígeno etéreos o grupos de éster carboxílico y en el que el cociente $\frac{Z}{Q}$ (donde Z es el número de los áto-

20.



B significa un radical bivalente alifático, cicloalifático, aralifático o aromático y

n significa el número 1 o 2.

5. El ácido dicarboxílico (I) y los éteres o ésteres diglicidílicos (II) empleados como materias de partida se agregan ventajosamente en la forma más pura posible. El ácido dicarboxílico (I) no debe contener en todo caso, como impureza o mezcla, más del 10% molar de ácido monocarboxílico; y el éter o éster diglicidílico (II) no debe contener, como impureza o mezcla, más del 20% (de preferencia, no más del 10%) molar de monoepóxido. De lo contrario, a causa de la rotura prematura de las cadenas, se llega a la formación de poliaductos que no tienen a la temperatura del ambiente las propiedades deseadas de estructura cristalina.
- 10.
- 15.

- La reacción de poliadición se realiza preferentemente en presencia de un acelerador. Como tales, son aptos los compuestos básicos, (por ejemplo, los alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos) y en particular las aminas terciarias y sus sales, como la bencildimetilamina o el fenolato de triamilamonio. En calidad de aceleradores son aptas además ciertas sales metálicas de ácidos orgánicos, como por ejemplo el octoato de estaño o el salicilato de bismuto. Por lo general, se actúa entonces en el intervalo de temperatura de 100 a 200°C, y preferentemente de 120 a 170°C. Con la adición
- 20.
- 25.



- de 1% en peso de acelerador (por ejemplo 2-etil-4-metil-imidazol o fenolato de triamilamonio a base de 70,7 partes en peso de triamilamina y 29,3 partes en peso de fenol) el endurecimiento se produce en la mayoría de los casos dentro de las 16 horas, a temperatura de 120 a 140°C. No obstante, el endurecimiento puede acelerarse considerablemente, por adición de una cantidad de acelerador 3 a 10 veces mayor, o realizarse a temperaturas más bajas, sin que se empeoren las propiedades mecánicas. Con frecuencia, la temperatura de transformación de la cristalización (TTC) resulta entonces unos grados más alta todavía.
- 5.
- 10.

- Los cuerpos moldeados a base de los productos sintéticos cristalinos preparados según este invento se estiran en el esfuerzo de tracción (orientación de los campos microcristalinos) y presentan así alargamientos de rotura muy altos, superiores a 600%, con resistencias de más de 100 a 200 kg/cm², respecto a la sección transversal de partida, y de más de 1000 kg/cm², respecto a la sección transversal estirada. La capacidad de trabajo (producto del alargamiento de rotura y la resistencia a la tracción o respectivamente contenido de la superficie obtenida del ensayo de tracción) es sorprendentemente elevada y supera en una potencia decimal la de los productos de resina epóxida, reticulados con endurecedores corrientes, que se
- 15.
- 20.



- conocían hasta ahora. Por encima de la temperatura de transformación de la cristalización, los cuerpos moldeados se comportan con elasticidad de goma y tienen, sorprendentemente, gran alargamiento de rotura, superior a 500%. Los cuerpos moldeados muestran, sobre todo en estado cristalino, una resistencia sorprendentemente alta a la entalladura. Los cuerpos moldeados cristalinos preparados según este invento se distinguen además por una absorción de agua relativamente baja. Al cabo de 24 horas de permanencia en el agua, se midieron absorciones de agua de 0,6 a 0,1% según la estructura del ácido dicarboxílico. La dureza, y sobre todo la fuerza de rebote, de los cuerpos moldeados en estado de elasticidad gomosa puede mejorarse aumentando la densidad de reticulación. Esto se logra por adición de un ácido tricarboxílico o un compuesto triepóxido, o preferentemente por adición de un anhídrido policarboxílico, así como de un exceso de compuesto diepóxido. Con este fin se hacen reaccionar, por 1 equivalente de grupos carboxílicos del ácido dicarboxílico, de 0,05 a 0,3 moles, y preferentemente de 0,1 a 0,2 moles, de un anhídrido dicarboxílico, así como un exceso de 0,05 a 0,3 equivalentes, y de preferencia de 0,1 a 0,2 equivalentes, de grupos epóxidos del compuesto diepóxido, sobre la cantidad necesaria para la reacción con el ácido dicarboxílico, en calidad de agente de reticulación para la cadena del polia-
ducto. El empleo de más de 30% molar de agente de reticula-



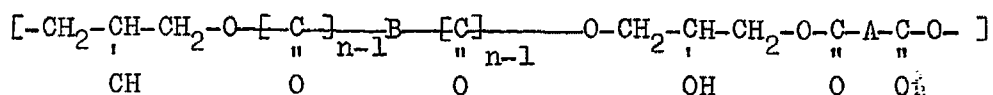
ción, respecto al equivalente de grupos carboxílicos del ácido dicarboxílico, debería por lo general evitarse, ya que conduce normalmente a materias moldeadas con alargamiento de rotura más bajo, a causa del gran aumento de la densidad de reticulación.

5.

Las materias sintéticas cristalinas preparadas según el procedimiento de este invento constan presumiblemente de moléculas catenarias de peso molecular elevado, en esencia lineales, que están estructuradas por elementos estructurales periódicos de la fórmula

10.

(III)



donde

15.

B significa un radical bivalente alifático, cicloalifático, aralifático o aromático y

A significa un radical esencialmente lineal, en el que las cadenas polimetilénicas alternan de manera regular con átomos de oxígeno etéreos, o grupos de éster carboxílico y en el que el

20.



5. cociente Z/Q (donde Z es el número de los átomos de carbono presentes en el elemento estructural periódico del radical A , mientras que Q es el número de los puentes de oxígeno presentes en el elemento estructural periódico del radical A) debe importar a lo menos 5, y preferentemente a lo menos 6, además de que el número total de los átomos de carbono presentes en las cadenas de carbono alternantes del radical A es de
10. 50 a lo menos,

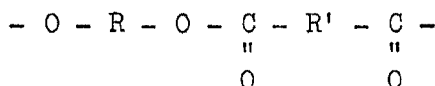
en tanto que

n significa el número 1 o 2.

15. En los productos cristalinos reticulados complementariamente por adición de una pequeña porción de un agente reticulante (como, en particular, un anhídrido dicarboxílico) 0,05% molar a lo menos y 0,3% molar a lo sumo (de preferencia, 0,1 a 0,2% molar) de los grupos hidroxílicos distribuidos a lo largo de las cadenas de poliaducto se hallan posiblemente
20. en forma esterificada, y cada dos de los grupos hidroxílicos así esterificados, pertenecientes a cadenas de poliaducto vecinas, están ligados entre sí por un radical orgánico bivalente, de modo que entre las cadenas se halla una red tridimensional de malla ancha, a base de cadenas de poliaducto con puntos de
25. ligadura aislados.



Acidos dicarboxílicos de la fórmula (I) apropiados para la preparación de las nuevas materias sintéticas cristalinas son en particular los poliésteres ácidos con dos grupos carboxílicos terminales, como los que se obtienen por policondensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dióles alifáticos; la cadena de tales poliésteres está estructurada a base del sillar fundamental, alternante con regularidad, del ácido dicarboxílico y del sillar fundamental, alternante con regularidad del diol. El elemento estructural periódico, o sea la agrupación química más pequeña que se repite en la cadena, está constituido por los dos sillares fundamentales, unidos entre sí por un enlace de éster, del ácido dicarboxílico y del dialcohol y tiene la fórmula



15. donde

R significa el radical hidrocarburo del diol y
R' significa el radical hidrocarburo del ácido dicarboxílico.



- El ácido dicarboxílico y el diol para estructurar el poliéster ácido deben elegirse de modo que la suma del número de los átomos de carbono del ácido dicarboxílico y del número de los átomos de carbono del diol, dividida por los dos átomos de puente de oxígeno del elemento estructural, ascienda a 5 por lo menos y, de preferencia, a 6 por lo menos. Un poliéster ácido a base, por ejemplo, de ácido adípico y etilenglicol, en el que la suma de los átomos de carbono en el ácido dicarboxílico y en el diol (= 8) dividida por los puentes de oxígeno (= 2) importe sólo 4 es, por lo tanto, completamente impropio para los fines de este invento y no da productos cristalinos.
- 5.
- 10.

- Como regla, uno a lo menos de los dos sillares fundamentales debería contener a lo menos 6 átomos de carbono.
- 15.

- Por otra parte, la proporción molar para la policondensación entre el ácido dicarboxílico alifático y el dialcohol alifático debe elegirse de modo que la suma de los átomos de carbono que aparecen en total en los elementos estructurales alternantes de la cadena de poliéster producida importe 50 a lo menos. En calidad de ácidos carboxílicos alifáticos con 6 átomos de carbono a lo menos, que pueden servir preferentemente para la estructuración de tales poliésteros ácidos, cabe señalar:
- 20.



5. el ácido adípico,
el ácido pimélico,
el ácido suberínico,
el ácido acelaico,
el ácido sebácico,
el ácido nonandicarboxílico,
el ácido decandicarboxílico,
el ácido undecandicarboxílico, y
el ácido dodecandicarboxílico.
10. En calidad de dioles alifáticos con 5 átomos de carbono a lo menos que pueden servir preferentemente para la estructuración de estos poliésteres ácidos, cabe señalar:
15. el 1,6-hexandiol,
el 1,7-heptandiol,
el 1,8-octandiol,
el 1,9-nonandiol,
el 1,10-decandiol,
el 1,11-undecandiol, y
el 1,12-dodecandiol.
20. Cuando para la síntesis del poliéster ácido se emplea un ácido dicarboxílico superior, como el ácido adípico o el ácido sebácico, puede utilizarse también un diol alifático inferior, como por ejemplo el etilenglicol, el 1,3-



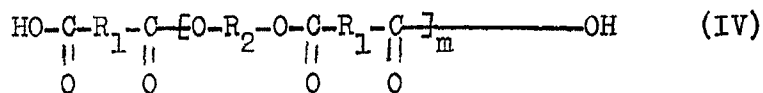
propandiol, el 1,4-butandiol o el 1,5-pentandiol. Viceversa; cuando para la síntesis del poliéster ácido se emplea un diol superior, como el 1,6-hexandiol o el 1,10-decandiol, puede utilizarse también un ácido dicarboxílico alifático inferior, como por ejemplo el ácido succínico o el ácido glutárico.

5.

No obstante, para la combinación del ácido dicarboxílico y el diol debe cuidarse estrictamente en todos los casos de que se cumpla la condición según la cual el cociente Z/Q debe importar siempre 5 a lo menos.

10.

Los poliésteres ácidos empleados preferentemente corresponden por lo tanto, en general, a la fórmula



donde

15.

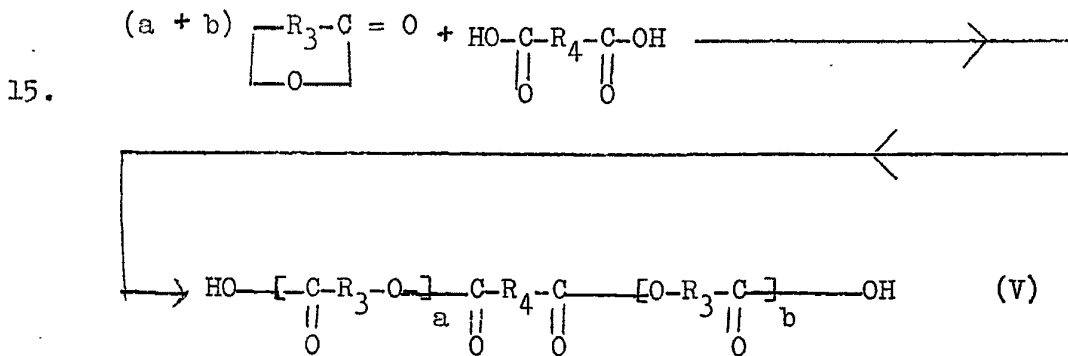
R_1 y R_2 significan cadenas polimetilénicas, en cuyo caso cada uno de los dos radicales R_1 y R_2 debe contener a lo menos tantos átomos de carbono que la suma de los átomos de carbono en R_1 y R_2 juntos ascienda a 8 a lo menos, y donde el número



n debe elegirse de tal modo que el producto de n y de la suma (átomos de C en R₁ + átomos de C en R₂ + 2) ascienda a 50 a lo menos.

5. Se obtienen resultados muy buenos con poliésteres ácidos a base de hexandiol y ácido adípico o sebácico en los que la proporción molar del diol respecto al ácido dicarboxílico sea de 10:11 aproximadamente.

10. Para los fines del invento son además aptos los poliésteres ácidos obtenibles por adición de (a + b) moles de una lactona a 1 mol de un ácido dicarboxílico alifático, según la ecuación reaccional

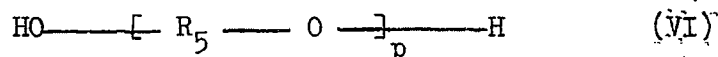


20. donde

R₃ significa una cadena polimetilénica con 4 átomos de carbono a lo menos y preferentemente



Asimismo son aptos para los fines de este invento los productos de condensación ácidos de 2 moles de un ácido dicarboxílico alifático (como el ácido maleico, el ácido succínico, el ácido adípico o el ácido sebácico) o de 2 moles de un anhídrido dicarboxílico (como el anhídrido maleico) con 1 mol de un poliglicol de la fórmula



10.

donde

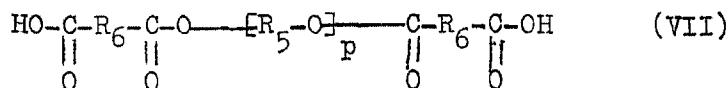
R_5 significa una cadena polimetilénica con 5 átomos de carbono a lo menos, y preferentemente con 6 átomos de carbono a lo menos (por ejemplo, polihexametilenglicol) y el número

15.

p se elige de modo que el producto de p y el número de los átomos de carbono en R_5 sea de 50 a lo menos.

20.

Tales productos de condensación ácidos corresponden por lo tanto, en general, a la fórmula





donde

R_5 y p tienen el mismo significado que en la fórmula (VI)

mientras que

5. R_6 representa un radical hidrocarburo alifático.

También en esta clase de compuestos son consecuentemente idénticos entre sí el sillar fundamental alter-nante y el elemento estructural que se repite en la cadena, y por tanto el elemento estructural contiene un solo puente de oxígeno. El cociente Z/Q es pues igual al número de átomos de carbono del glicol del que se ha estructurado la cadena del poliglicol.

15. En calidad de diepóxidos que en el procedimien-to de este invento se hacen reaccionar con los ácidos dicarbo-xílicos de la fórmula (I), entran particularmente en cuenta los de peso molecular no demasiado alto, y más precisamente, por lo general, los diepóxidos con un peso de equivalentes de epóxido no mayor de 500. Los diepóxidos con peso molecular relativamente bajo, en especial los que tienen un peso de equivalentes de epóxido de 100 a 250 aproximadamente, presen-tan por lo general muy buena aptitud para la preparación de productos cristalinos.



Diepóxidos idóneos son, por ejemplo, los diepóxidos alicíclicos, como:

- el dióxido de vinilciclohexeno,
- el dióxido de limoneno,
- 5. el dióxido de dicitlopentadieno y
- el éter bis-(3,4-epoxi-tetrahidrodicitlopentadien-8-il)-glicidílico de etilenglicol;

y los compuestos con dos radicales epoxiciclohexílicos, como:

- 10. el bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) de dietilenglicol,
- el succinato de bis-3,4-(epoxiciclohexilmetilo),
- el carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-bis-metil-ciclohexano, y
- 15. el 3,4-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dietanol.

20. Entran además en consideración compuestos poliepóxidos básicos como los que se obtienen por reacción de monoaminas aromáticas primarias (como la anilina o la toluidina) o de diaminas aromáticas secundarias (como el 4,4'-(di-(mono-metilamino)-difenilmetano) con epiclolorhidrina, en presencia de álcali.

Se emplean con preferencia los éteres diglicidílicos o los ésteres diglicidílicos.



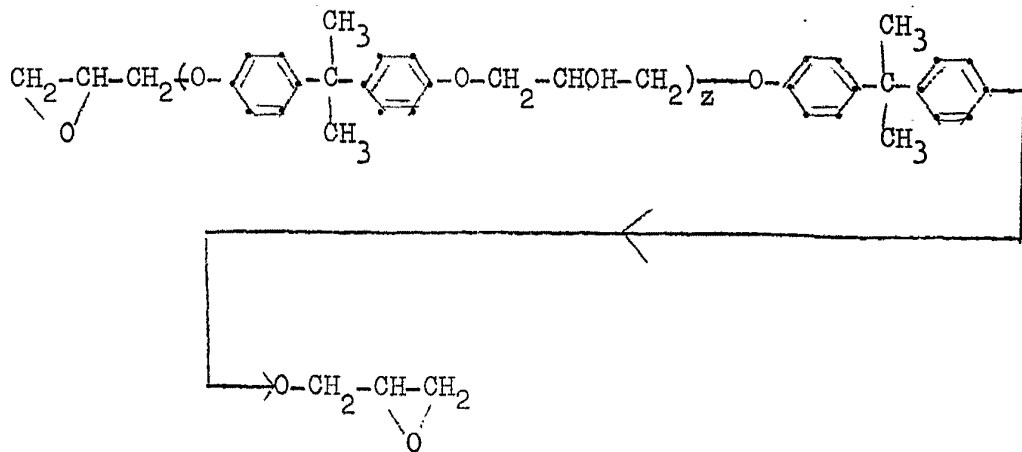
- En calidad de ésteres diglicidílicos que en el procedimiento de este invento pueden hacerse reaccionar con los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (I), están particularmente indicados los obtenibles por reacción de un ácido dicarboxílico con epiclorohidrina o diclorohidrina en presencia de álcali. Tales diésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos (como el ácido succínico, el ácido adípico o el ácido sebácico), de ácidos dicarboxílicos aromáticos (como el ácido ftálico, el ácido isoftálico o el ácido tereftálico) o en particular de ácidos dicarboxílicos hidroaromáticos (como el ácido tetrahydroftálico, el ácido hexahydroftálico o el ácido 4-metil-hexahydroftálico). Cabe señalar, a título de ejemplo, el ftalato de diglicidilo, el tereftalato de diglicidilo, el tetrahydroftalato de diglicidilo o el hexahydroftalato de diglicidilo.
- 5.
- 10.
- 15.

- En calidad de éteres diglicidílicos que en el procedimiento de este invento pueden hacerse reaccionar con los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (I), se emplean en particular los obtenibles por eterificación de un alcohol o difenol bivalente con epiclorohidrina o diclorohidrina en presencia de álcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles (como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,4-butandiol, el 1,5-pentandiol o el 1,6-hexandiol), de dialcoholes nitrogenados (como
- 20.



5. la N-fenil-dietanolamina) y en particular de difenoles. (Como la resorcina, la pirocatequina, la hidroquinona, la 1,4-dihidroxi-naftalina, el bis-(p-hidroxifenil)-metano, el bis-(p-hidroxifenil)-metilfenil-metano, el bis-(p-hidroxifenil)-tolilmetano, el 4,4'-dihidroxi-difenilo, la bis-(p-hidroxifenil)-sulfona o, preferentemente, el bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano.

10. Cabe señalar especialmente los éteres diglicídicos que se derivan del bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano (bisfenol A) y que corresponden a la fórmula promedia



donde

20. z significa un número pequeño, entero o fraccionario, por ejemplo por valor de 0 a 2.



....

Como agentes de reticulación empleados eventualmente para complemento pueden utilizarse, por ejemplo, un compuesto triepóxido (como el isocianurato de triglicidilo o la N,N',N"-tri-(3-glicidil-oxipropionil)-hexahidro- β -triacina) o un ácido tricarboxílico (como el ácido tricarbálico). Pero de preferencia se recurre como agentes de reticulación a los anhídridos de ácido policarboxílico, y en particular a los anhídridos de ácido dicarboxílico. Cabe señalar, por ejemplo:

5. el anhídrido ftálico,
el anhídrido tetrahidroftálico,
el anhídrido hexahidroftálico,
el anhídrido metilhexahidroftálico,
el anhídrido endometileno-tetrahidroftálico,
el anhídrido metilendometileno-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadec),
10. el anhídrido hexacloro-endometileno-tetrahidroftálico,
el anhídrido succínico,
el anhídrido adípico,
el anhídrido acelaico,
15. el anhídrido maleico,
el anhídrido alilsuccínico,
el anhídrido dodecenilsuccínico,
el anhídrido 7-alil-diciclo-(2.2.1)-hept-5-en-2,3-dicarboxílico,
20. el dianhídrido piromelítico

o las mezclas de anhídridos de esta índole.



La preparación según el invento de productos sintéticos cristalinos se efectúa por lo general con moldeo simultáneo en cuerpos de fundición, cuerpos de espuma, piezas prensadas, películas de barniz, laminados, revestimientos, etc. Para ello se procede a preparar una mezcla del ácido dicarboxílico (I) y el diepóxido o respectivamente el éter o éster diglicidílico (II), así como el catalizador básico eventualmente asociado y/o el agente de reticulación (por ejemplo, anhídrido dicarboxílico), y después de introducir esta mezcla en moldes de colada o de prensa, de extenderla como recubrimientos, de embutirla en juntas de adherencia, etc., se la hace reaccionar con aportación de calor, convirtiéndola en materia sintética.

Objeto del invento aquí expuesto son también, por lo tanto, masas de moldeo convertibles por acción del calor en cuerpos moldeados, con inclusión de estructuras superficiales, como recubrimientos o juntas de adherencia, las cuales masas contienen un ácido dicarboxílico de la fórmula (I) y un diepóxido o respectivamente un éter o éster diglicidílico de la fórmula (II), así como, eventualmente, un acelerador básico del endurecimiento y/o un agente de reticulación complementario, como en particular un anhídrido de ácido dicarboxílico. Existen así, por 1 equivalente de grupos epóxidos, 0,8 a 1,1 equivalentes de grupos carboxílicos, siempre que no esté presente ningún agente de reticulación complementario.



-
Cuando se emplea como agente de reticulación un anhídrido de ácido dicarboxílico, éste se halla, por lo general, en cantidad de 0,05 a un máximo de 0,3 moles por cada equivalente de grupos carboxílicos del ácido dicarboxílico (I), y en este caso la mezcla debería contener además un exceso de 0,05 a 0,3 equivalentes de grupos epóxidos del compuesto diepóxido sobre la cantidad necesaria para la reacción con el ácido dicarboxílico.
- 5.
- Los diepóxidos, el ácido dicarboxílico y
10. las eventuales materias complementarias pueden, a temperatura elevada, mezclarse por lo general con facilidad para formar una fusión de viscosidad baja hasta mediana, con duración de uso o "tiempo de crisol" relativamente prolongado. Una ventaja particular de las nuevas masas de moldeo radica en la baja
15. tonalidad térmica y el escaso rechupe al ser transformadas en la materia sintética cristalina. El rechupe es particularmente bajo después de efectuada la gelificación (0,2%, en volumen, de rechupe cuando se utiliza un poliéster ácido a
20. base de 11 moles de ácido sebácico y 10 moles de 1,6-hexan-diol). A causa de estas propiedades es posible colar rápidamente y endurecer, sin tensiones internas importantes, incluso cuerpos grandes. A las masas de moldeo pueden añadirse, como se comprende, otros complementos usuales, como materias de relleno, agentes de refuerzo, desmoldeadores, agentes contra
25. el envejecimiento, sustancias incombustibilizantes, colorantes o pigmentos.



= 24 =

.....

En calidad de materias de relleno o agentes de refuerzo son aptas las sustancias fibrosas o pulverulentas, tanto inorgánicas como orgánicas. A título de materias de relleno inorgánicas cabe señalar: el polvo de cuarzo, el hidróxido de aluminio, la mica, el polvo de aluminio, el óxido de hierro, la dolomita molida, la creta en polvo, el yeso, el polvo de esquistos, el caolín no calcinado (bol), el caolín calcinado (marca registrada "Molochit"); y como materias de relleno inorgánicas: el polvo de madra y la celulosa.

5.

10. En calidad de agentes de refuerzo pueden introducirse materias fibrosas inorgánicas, como por ejemplo las fibras de vidrio, las fibras de boro, las fibras de carbono y las fibras de amianto, o fibras orgánicas, naturales o sintéticas, como el algodón, las fibras de poliamida, de poliéster o de poliacrilonitrilo.

15.

Las masas de moldeo de este invento son en particular muy aptas como resinas de laminación para preparar materias prensadas estratificadas o laminados. En calidad de substratos pueden servir, por ejemplo, tejidos, trenzados, géneros de punto, estereras fibrosas o vellones de fibra a base de materias fibrosas. Cabe señalar el papel, la guata de algodón, el papel de lino o de algodón, el cañamazo, de preferencia el papel de amianto, el papel de mica, las estereras o tejidos a base de fibras sintéticas de fusión elevada y en particular

20.



5. Poliéster A: Se calentaron a 145°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 808 g de ácido sebácico con 378 g de 1,6-hexandiol (relación molar, 5:4) y, agitando y en el curso de 10 horas, se calentaron la mezcla a 230°C mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos restos del agua de condensación se destilaron mediante tratamiento en vacío (15 mm de Hg) a 230°C. El producto de reacción A tuvo un peso de equivalentes de ácido de 690 (en teoría, 670).

10. Poliéster B: Se calentaron a 127°C 584 g de ácido adípico y 429 g de 1,5-hexandiol (relación molar, 11:10) y, agitando y en el curso de 6½ horas, se calentó la mezcla a 252°C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. A continuación se eliminó la humedad restante a 252°C y 17 mm de Hg. El poliéster ácido B obtenido tuvo un peso de equivalentes de ácido de 1150 (en teoría, 1213).

20. Poliéster C: Se calentaron a 145°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 657 g de ácido sebácico con 597 g de 1,12-dodecandiol (relación molar, 11:10) y, agitando y en el curso de 10 horas, se calentó la mezcla a 231°C mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos restos del agua de condensación se destilaron a 15 mm de Hg y 235°C durante 2 horas. El poliéster ácido C obtenido tenía un peso de equivalentes de ácido de 2195 (en teoría, 1946).



-
- Poliéster D: Se calentaron a 135°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 1414 g de ácido sebácico y 750 g de 1,6-hexandiol (lo que corresponde a 10 moles de 1,5-hexandiol por 11 moles de ácido sebácico) y, agitando y en el curso de 5 horas, se calentó la mezcla a 230°C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos restos del agua de condensación se destilaron por tratamiento en vacío a 13 mm de Hg y 230°C, durante una hora. El producto de la reacción resultó blanco y cristalino y tenía un punto de fusión de 55°C. El peso de equivalentes de ácido ascendió a 1570 g (en teoría, 1521).
- 5.
- 10.

- Poliéster E: Se calentaron a 148°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 808 g de ácido sebácico y 277 g de propandiol (lo que corresponde a una relación molar de 11:10) y, agitando en el curso de 7 horas, se calentó la mezcla a 215°C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos restos del agua de condensación se destilaron por tratamiento en vacío a 18 mm de Hg y 185°C, durante una hora. El producto de la reacción resultó blanco y cristalino y tenía un punto de fusión de 42°C. El peso de equivalentes de ácido ascendió a 809 g (en teoría, 1429).
- 15.

- Poliéster F: Se calentaron a 155°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 808 g de ácido sebácico y 323 g de 1,4-butandiol (lo que corresponde a una relación molar de 11:10) y, agitando y en el
- 20.



curso de 5½ horas, se calentó la mezcla a 250°C mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos restos del agua de condensación se destilaron por tratamiento en vacío a 16 mm de Hg y 183°C, durante una hora. El producto de la reacción resultó blanco y cristalino y tenía un punto de fusión de 55°C. El peso de equivalentes de ácido ascendió a 1098 g (en teoría, 1494).

5. Poliéster G.: Se calentaron a 146°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 672 g de ácido succínico y 1046 g de 1,12-dodecandiol (lo que corresponde a una relación molar de 11:10) y, agitando y en el curso de 6 horas, se calentó todavía la mezcla a 235°C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos restos del agua de condensación se eliminaron por tratamiento en vacío a 10 mm de Hg y 237°C.
10. El producto de la reacción resultó blanco y cristalino y tenía un punto de fusión de 74°C. Peso de equivalentes de ácido = 4915 g (en teoría = 1480).

15. Poliéster H: Se calentaron a 145°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 322 g de ácido omega,omega'-decandicarboxílico y 79 g de etilenglicol (lo que corresponde a una relación molar de 11:10) y, agitando y en el curso de 6 horas, se calentó todavía a 204°C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos restos del agua de condensación se eliminaron por tratamiento en vacío a 15 mm



de Hg y 205°C, durante 3½ horas. El producto de la reacción resultó blanco y cristalino y tenía un punto de fusión de 82°C. Peso de equivalentes de ácido = 895 g (en teoría = 1377).

- Poliéster I: Se calentaron hasta ebullición 584 g de ácido adípico y 429 g de 1,6-hexandiol (lo que corresponde a una relación molar de 11:10) junto con 1000 g de xileno y 5 g de ácido p-toluensulfónico y durante 7 horas se destiló aprotropicamente, por el procedimiento de recirculación, el agua originada por la policondensación. El producto obtenido de la reacción se filtró para separar el catalizador y se trató a 130°C en el evaporador giratorio, hasta constancia de peso (destilación de xileno). El producto de la reacción tuvo un punto de fusión de 49°C. Era cristalino y blanco. Peso de equivalentes de ácido = 1046 g (en teoría = 1213).
15. Poliéster K: Se calentaron a 116°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 730 g de ácido adípico y 536 g de 1,6-hexandiol (lo que corresponde a una relación molar de 11:10) junto con 6,35 g de ácido p-toluensulfónico. Agitando, se calentó todavía durante 3½ horas a 173°C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos restos de agua de condensación se eliminaron por tratamiento en vacío durante una hora, a 180°C y 13 mm de Hg. El producto de la reacción resultó blanco y cristalino y tenía un punto de fusión de 48°C. Peso de equivalentes de ácido = 1020 g (en teoría = 1213).



.....
Ester polietérico ácido L: Se calentaron a 170°, durante una hora, 664 g de polihexametilenglicol de peso molecular 664 con 200 g de anhídrido succínico (relación molar, 1:2). El producto de la reacción tuvo un peso de equivalentes de ácido de 432 g.

5. Ester polietérico ácido M: Se calentaron a 170°C, durante una hora, 684 g de polihexametilenglicol de peso molecular 684 con 368 g de anhídrido sebácico (relación molar, 1:2). El producto de la reacción tuvo un peso de equivalentes de ácido de 526 g.

- Poliéster N: Se calentaron a 145°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 730 g de ácido adípico y 427 g de butandiol-(1,4) (lo que corresponde a una relación molar de 20:19). Agitando, se calentó todavía durante 7 horas a 230°C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos restos del agua de condensación se eliminaron por tratamiento en vacío durante una hora, a 230°C y 15 mm de Hg.
10. El producto de la reacción tuvo un peso de equivalentes de ácido de 1274 (en teoría, 1973).
- 15.

- Poliéster O: Se calentaron a 160°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 606 g de ácido sebácico y 347 g de hexandiol-(1,6) (lo que corresponde a una relación molar de 51:50). Agitando, se calentó todavía durante 5 horas a 221°C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos restos del agua de condensación se eliminaron por tratamiento en vacío durante 3 horas, a 221°C y 15 mm de Hg. El
- 20.



producto de la reacción tuvo un peso de equivalentes de ácido de 2855 (en teoría 7200) y un punto de fusión de 65°C.

- Poliéster P: Se pesaron 400 g de épsilon-caprolactona y 19,7 g de ácido adípico, lo que corresponde a una relación molar de 26:1. Se añadió como catalizador 0,2% de óxido de dibutil-estaño. La polimerización de la lactona se efectuó a temperatura de 170°C, en fusión y con agitación constante. Al cabo de 15 horas se originó una fusión viscosa, que se purificó durante 1 a 2 horas todavía, en vacío (10 mm de Hg), hasta que cesó el desprendimiento de gas.
- 5.
- 10.

El producto de la reacción se solidificó formando una masa clara, cuyo punto de fusión se halla en 55°C. El peso de equivalentes de ácido es de 1430, lo que corresponde al 92% de la teoría.

15.

- Poliéster Q: La preparación del éster se efectuó de manera análoga a la del poliéster P. Se polimerizaron 500 g de épsilon-caprolactona y 34 g de ácido sebácico (relación molar, 26:1), en presencia de 0,2% de óxido de dibutil-estaño como catalizador. El producto de la reacción constituye una masa clara, con un peso de equivalentes de ácido de 1580, lo que corresponde al 102% de la teoría. El punto de fusión se halla en 58°C.
- 20.



EJEMPLO 1.

100 g de un éter diglicídílico de bisfenol A, líquido a la temperatura ambiente y con un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, preparado por condensación de epiclprohidrina con bis(p-hidroxi-fenil)-dimetilmetano (= bisfenol A) en presencia de álcali, se mezclaron con 358 g de poliéster ácido A y 1 g de fenolato de diamilamnio, a 80°C, y luego se evacuó y se vertió la mezcla en los moldes. Después de un tratamiento térmico a 140°C durante 21½ horas y a 160°C durante 3 horas, se obtuvo un cuerpo de colada cristalino y turbio, de las propiedades siguientes:

- | | | |
|-----|--|--------------------------|
| | temperatura de transformación de la cristalización = | |
| | | = 39°C |
| 15. | resistencia a la tracción (VSM 77 101) | = 100 kg/cm ² |
| | alargamiento en la rotura | = 326 % |
| | Absorción de agua al cabo de 4 días a 20°C | = 0,33% |

Demostración de la cristalinidad

Las temperaturas de transformación de la cristalización se midieron por medio de un calorímetro diferencial. Al calentar una resina con velocidad uniforme, se produce durante la fusión de los cristales una intensa absorción de energía por parte de la resina, dentro de un intervalo de tempera-



- ...:
- tura relativamente pequeño. La temperatura durante la cual es mayor la absorción de energía se designa como temperatura de transformación de la cristalización (TTC). En el método empleado, la energía se midió directamente y no por medio de una diferencia de temperatura con una muestra de comparación. Otra medida de la cristalinidad se obtuvo midiendo el cambio de volumen en función de la temperatura. En un cuerpo de resina para colada a base de poliéster D se midió en el intervalo de la TTC una contracción de volumen de 4,9%, lo que permite deducir una
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2.

- Se mezclaron a 80° 100 g del éter diglicídico de bisfenol A empleando en el ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, con 328 g de poliéster ácido A, 7,1 g de anhídrido hexahidrof
- 15.
- tálico y 1 g de dimetilbencilamina y, después de evacuar, se coló la mezcla en moldes previamente caldeados. Después de un tratamiento térmico a 140°C durante 21½ horas y a 160°C durante 3 horas, se obtuvo un cuerpo de colada cristalino y turbio, de las propiedades siguientes:

- 20.
- | | |
|--|--------------------------|
| Temperatura de transformación de la cristalización | = 38°C |
| resistencia a la tracción (VSM 77 101) | = 160 kg/cm ² |
| alargamiento en la rotura | = > 690% |



EJEMPLO 3.

Se calentaron a 140°C, durante 30 minutos, 950 g de poliéster ácido A con 50 g de anhídrido sebácico. 349 g de esta mezcla se mezclaron, a 110°C, con 100 g del éter diglicidílico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, y 1 g de fenolato de triamilamonio y, después de evacuar, se coló la masa en los moldes previamente caldeados. Después de tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas y a 160°C durante 2 horas, se obtuvieron cuerpos de colada con las propiedades siguientes:

- | | | |
|-----|--|-------------------------|
| | temperatura de transformación de la cristalización | = 46°C |
| | resistencia a la tracción (VSM 77 101) | = 70 kg/cm ² |
| | alargamiento en la rotura | = 570% |
| 15. | absorción de agua al cabo de 4 días a 20°C | = 0,46% |

EJEMPLO 4.

Se calentaron a 110°C 672 g de poliéster ácido B con 100 g del éter diglicidílico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, 12,1 g de anhídrido dodeconil-succínico y 1 g de fenolato de triamilamonio, se mezcló bien y, después de evacuar, se coló en el molde caldeado previamente.



Después de tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas y a 170°C durante 5 horas, se obtuvieron cuerpos de colada cristalinosa y tenaces, de las propiedades siguientes:

- temperatura de transformación de la cristalización = 42°C
- 5. resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 120 kg/cm²
- alargamiento en la rotura = > 700 %

EJEMPLO 5.

- 10. Se calentaron a 110°C 439 g de poliéster ácido B con 100 g del éter diglicídico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, 11 g de anhídrido dodeconilsuccínico, 1 g de fenolato de triamilónico y 1,1 g de salicilato de bismuto, se mezcló bien y, después de evacuar, se coló en moldes caldeados previamente.
- 15.

Después de tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas y a 170°C durante 3 horas, se obtuvieron cuerpos de colada con las propiedades siguientes:

- temperatura de transformación de la cristalización = 37°C
- 20. resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 129 kg/cm²
- alargamiento en la rotura = 540 %



EJEMPLO 6.

- Se calentaron a 90°C 439 g de poliéster ácido B con 81,2 g de éster diglicídico de ácido tetrahidrofáltico, que tiene un contenido de epóxido de 6,7 equivalentes epoxídicos por kg, 11 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 1 g de fenolato de trimetilamonio, se mezcló bien por agitación y, después de evacuar, se coló en los moldes caldoados previamente. Después de un tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas y a 160°C durante 4 horas, los cuerpos de colada mostraron las propiedades siguientes:

temperatura de transformación de la cristalización = 43°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 90 kg/cm²
alargamiento en la rotura = > 700%

EJEMPLO 7.

15. Se calentaron a 90°C 439 g de poliéster ácido B con 89,2 g de éster diglicídico de ácido hexahidrofáltico, que tiene un contenido de epóxido de 6,06 equivalentes epoxídicos por kg, 11 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 1 g de fenolato de triamilonio y, después de agitar bien y evacuar, se coló en los moldes caldoados previamente. Después de tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas y a 160°C durante 4 horas, se obtuvieron cuerpos de colada tenaces y cristalinos,



con las propiedades siguientes:

- temperatura de transformación de la cristalización = 47°C
- resistencia a la tracción, referida a la sección transversa inicial = 135 kg/cm²
- 5. resistencia a la tracción, referida a la sección transversa estirada = 800 kg/cm²
- alargamiento en la rotura = >700%

EJEMPLO 8.

10.

Se calentaron a 115°C 848 g de poliéster ácido C con 100 g del éter diglicidílico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, 16,7 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 1 g de fenolato de triamilamonio, se mezcló bien, y después de evacuar, se coló en los moldes previamente caldeados. Después de un tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas y a 180°C durante 4 horas, los cuerpos de colada mostraron las propiedades siguientes:

- 20. temperatura de transformación de la cristalización = 75°C
- resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 152 kg/cm²
- alargamiento en la rotura = 12%
- absorción de agua = 0,08 %



Si en este ejemplo se emplea 1 g de 2-etil-4-metilimidazol, en lugar de 1 g de fenolato de triamilamonio, como acelerador, se obtienen cuerpos de colada con las propiedades siguientes:

5. temperatura de transformación de la cristalización = 72°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101) superior a 216 kg/cm²
alargamiento en la rotura superior a 650%

EJEMPLO 9.

10.

Se calentaron a 100°C 120 g de poliéster ácido K con 222 g del éter diglicídico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, lo que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxidicos por kg, 53,2 g de anhídrido dodecnilsuccínico y 2,2 g de 2-etil-4-metilimidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en moldes de aluminio (de dimensiones internas correspondientes a 3 cuerpos de tracción del tipo ISO nº 2, idénticos al cuerpo de tracción DIN 16 946; dimensiones externas= 23,5 x 5,0 x 3,5 cm), calentados previamente. Después de 16 horas de endurecimiento a 140°C, se obtuvieron cuerpos de colada con las propiedades siguientes:

15.

20.



temperatura de transformación de la
cristalización = 38°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101) superior a 166 kg/cm²
alargamiento en la rotura superior a 600%

5. Se obtienen cuerpos de colada de las mismas propiedades si en este ejemplo se emplea, en lugar del poliéster ácido K, una cantidad igual del poliéster ácido I.

EJEMPLO 10

10. Se calentaron a 110°C 100 g del éter diglicídico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, con 707 g de poliéster ácido D, 18 g de anhídrido dodeconil-succínico y 1 g de 2-etil-4-metilimidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de aluminio previamente calentados. Después de 16 horas de endurecimiento a 140°C, se midieron en los cuerpos de colada las propiedades siguientes:

- temperatura de transformación de la cristalización = 52°C
20. resistencia a la tracción (VSM 77 101) superior a 216 kg/cm²
alargamiento en la rotura superior a 700%

Si en este ejemplo se emplean, en lugar de 1 g de 2-etil-4-metilimidazol, 7,3 g de fonolato de triamilamonio,



se obtienen cuerpos de colada con las propiedades siguientes:

temperatura de transformación de la

cristalización

= 50°C

resistencia a la tracción (VSM 77 101) superior a 160 kg/cm² †)

5.

alargamiento en la rotura

superior a 700% †)

†) Las probetas soportaron estas tensiones y alargamientos sin que se produjera rotura.

EJEMPLO 11.

10.

Se calentaron a 110°C 100 g de éster diglicídico de ácido hexahidroftálico, que tiene un contenido de epóxido de 6,06 equivalentes epoxídicos por kg, con 732 g de poliéster ácido D, 23,8 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 1 g de 2,4,6-tri-(dimetilaminometil)-fenol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes calentados previamente. Transcurridas 16 horas a 140°C y 5 horas a 170°C, los cuerpos de colada presentaron las propiedades siguientes:

20.

temperatura de transformación de la cristalización = 52°C

resistencia a la tracción (VSM 77 101) superior a 130 kg/cm²

alargamiento en la rotura

superior a 600%.



EJEMPLO 12.

Se calentaron a 110°C 240,5 g del éter diglicídico de bisfonol A empleado en el ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, con 809 g de poliéster ácido E, 53,2 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 2,4 g de 2-ctil-4-metilimidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de aluminio caldeados previamente. Después de un tratamiento térmico a 150°C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos de colada las propiedades siguientes:

- 10. temperatura de transformación de la cristalización = 28°C
- 15. resistencia a la tracción (VSM 77101) superior a 45 kg/cm²
- alargamiento en la rotura superior a 600%

EJEMPLO 13.

Se calentaron a 110°C 214,5 g de éster diglicídico de ácido hexahidroftálico, que tiene un contenido de epóxido de 6,06 equivalentes epoxídicos por kg, con 809 g de poliéster ácido E, 53,2 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 2,4 g de 2-ctil-4-metilimidazol, se mezcló bien, y después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de aluminio caldeados previamente. Después de un tratamiento térmico a 150°C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos de colada las propiedades siguientes:



temperatura de transformación de la
cristalización = 31°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 86 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 247%

5. EJEMPLO 14.

10. Se calentaron a 110°C 24,05 g del éter diglicidílico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, con 109,8 g de poliéster ácido F, 5,32 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 0,24 g de 2-etil-4-metil-imidazol, se mezcló bien por agitación, y después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de aluminio caldeados previamente. Al cabo de 16 horas de tratamiento térmico a 150°C, se midieron en los cuerpos de resina colada las propiedades siguientes:

15. temperatura de transformación de la cristalización = 44°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 179 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 636%

EJEMPLO 15.

20. Se calentaron a 110°C 24,05 g del éter diglicidílico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, con 89,5 g de poliéster ácido G, 53,2 g de anhídrido dode-



cenil succínico y 0,24 g de 2-otil-4-metil-imidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento térmico, se coló en los moldes de aluminio. Al cabo de 16 horas de un tratamiento térmico a 150°C, se midieron en los cuerpos de resina colada

5. las propiedades siguientes:

temperatura de transformación de la cristalización	= 62°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101)	= 60 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	= 40%

EJEMPLO 16.

10. Se calentaron a 120°C 21,45 g de éster diglicídico de ácido hexahidroftálico, que tiene un contenido de epóxido de 6,06 equivalentes epoxídicos por kg, con 491 g de poliéster ácido H, 53,2 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 2,1 g de 2-otil-4-metil-imidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes caldoados previamente. Al cabo de 16 horas de un tratamiento térmico

15. a 150°C, se midieron en los cuerpos de resina colada las propiedades siguientes:

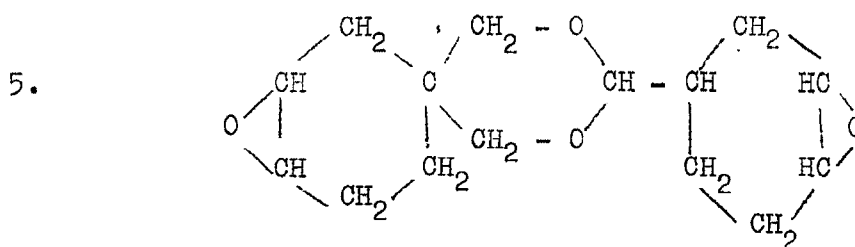
temperatura de transformación de la cristalización	= 81°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101)	= 155 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	= 21%

22:



EJEMPLO 17.

Se calentaron a 110°C 13,2 g del compuesto diepoxido cicloalifático de la fórmula



10. que tiene un contenido de epóxido de 6,2 equivalentes epoxídicos por kg, 100 g de poliéster ácido D, 3,4 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 0,4 g de 2-etil-4-metil-imidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes caldeados previamente. Después de un tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas y a 180°C durante 4 horas, se midieron en los cuerpos de resina colada las propiedades siguientes:
- 15.

temperatura de transformación de la cristalización	= 54°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101)	= 128 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	= 26%



EJEMPLO 18.

.....

5. Se calentaron a 110°C 2,4,5 g de éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico, que tiene un contenido de epóxido de 6,06 equivalentes epoxídicos por kg, 432 g de éster polietérico ácido L, 53,2 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 2,1 g de 2-etil-4-metilimidazol, se agitó bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes caldeados previamente. Después de un tratamiento térmico a 150°C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos de resina colada

10. las propiedades siguientes:

temperatura de transformación de la cristalización = 26°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 13 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 333%

EJEMPLO 19.

15. Se calentaron a 110°C 214,5 g de éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico, que tiene un contenido de epóxido de 6,06 equivalentes epoxídicos por kg, 526 g de éster polietérico ácido M, 53,2 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 2,1 g de 2-etil-4-metilimidazol, se agitó bien y,

20. después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes caldeados previamente. Después de un tratamiento térmico a 150°C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos de resina colada las propiedades siguientes:



temperatura de transformación de la
cristalización = 30°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 17 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 541 %

EJEMPLO 20.

5.

Se calentaron a 110°C 22,6 g de éster diglicídico de ácido adípico, que tiene un contenido de epóxido de 8,8 equivalentes epoxídicos por kg, con 157 g de poliéster ácido D, 11,9 de anhídrido dodecnilsuccínico y 0,67 g de 2-etil-4-metil-imidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de aluminio calentado de antemano. Después de un tratamiento térmico a 150°C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos de resina colada las propiedades siguientes:

10.

temperatura de transformación de la cristalización = 55°C
15. resistencia a la tracción (VSM 77101) = 96 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 383 %

EJEMPLO 21.

20. Se calentaron a 110°C 22,6 g de éster diglicídico de ácido adípico, que tiene un contenido de epóxido de 8,8 equivalentes epoxídicos por kg, con 157 g de poliéster



ácido D, 3,64 g de anhídrido sebácico y 0,67 g de 2-etil-4-metilimidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes calentados de antemano. Después de un tratamiento térmico a 150°C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos de resina colada las propiedades siguientes:

temperatura de transformación de la cristalización = 58°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 123 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 157%

EJEMPLO 22

10. Se calentaron a 110°C 520 g de un éter diglicidílico de bisfenol A sólido a la temperatura ambiente, preparado por condensación de epoclorohidrina con bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano (=bisfenol A) en presencia de álcali y que tiene un contenido de epóxido de 2,5 equivalentes epoxídicos por kg, 1568 g de poliéster F y 5,2 g de 2-etil-4-metilimidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de aluminio calentados de antemano. Después de un tratamiento térmico durante 16 horas a 150°C, se midieron en los cuerpos de colada las propiedades siguientes:

temperatura de transformación de la cristalización = 44°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 162 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 585% +



EJEMPLO 23.

Se calentaron a 110°C 520 g del éter diglicídico de bisfenol A empleado en el ejemplo 22, que tiene un contenido de epóxido de 2,5 equivalentes epoxídicos por kg, 1086 g de un poliéster ácido a base de ácido sebáico y dodecandiol (preparación, como la del poliéster C), que tiene un peso de equivalentes de ácido de 1086, y 5,2 g de 2-etil-4-metilimidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de aluminio caldeados de antemano. Después de un tratamiento térmico a 150 durante 16 horas, se midieron en los cuerpos de colada las propiedades siguientes:

10. temperatura de transformación de la cristalización = 58°C
resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 200 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 483 %

EJEMPLO 24.

15. a) Se calentaron a 110°C 24,05 g del éter diglicídico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, con 127,4 g de poliéster ácido N, 5,32 g de anhídrido dodecnilsuccínico y 0,24 g de 2-etil-4-metilimidazol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes caldeados de antemano. Después de un tratamiento térmico a 150°C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos de resina colada las



propiedades siguientes:

resistencia a la tracción (VSM 77 101)	= 173 kg/cm ²
alargamiento a la rotura	= 570 %
temperatura de transformación de la cristalización	= 35°C.

5. b) Empleando 21,45 g de éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico, que tiene un contenido de epóxido de 6,06 equivalentes epoxídicos por kg, en lugar del éster diglicidílico de bisfenol A, y actuando en lo demás con la misma composición y elaboración que en el ejemplo 24, a), se obtuvieron los valores siguientes:

resistencia a la tracción (VSM 77 101)	= 170 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	= 650%
temperatura de transformación de la cristalización	= 41°C

15.

EJEMPLO 25.

Se calentaron a 100°C 115 g de poliéster ácido B con 17,1 g de N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína, que tiene un contenido de epóxido de 7,2 equivalentes epoxídicos por kg, y 5,32 g de anhídrido dodecenilsuccínico, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes caldeados de antemano. Después de un tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas, se midieron las propiedades siguientes:

20.



resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 81 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 19%
temperatura de transformación de la cristalización = 43°C

5. EJEMPLO 26.

Se calentaron a 120°C 285,5 g de poliéster O con 24,0 g del éster diglicídico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, 5,32 g de anhídrido dodeconilsuccínico y 0,24 g de 2-etil-4-metilimidazol, se agitó bien y, después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes. Después de un tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos de moldeo las propiedades siguientes:

15. resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 110 kg/cm²
alargamiento en la rotura = 100%
temperatura de transformación de la cristalización = 60°C

EJEMPLO 27.

a) Se agitaron bien 143 g de poliéster P con 24,0 g del éster diglicídico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, 5,32 g de anhídrido dodecenílico y 0,24 g de 2-etil-4-etil-imidazol y, después de breve tratamiento en



vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes calcados de antemano. Después de un tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos de moldeo las propiedades siguientes:

5. resistencia a la tracción (VSM 77 101) > 240 kg/cm² *)
alargamiento en la rotura > 670%
temperatura de transformación de la cristalización = 45°C

10. b) Empleando 20,3 g de éster diglicídico de ácido tetrahidrofáltico en lugar del éter diglicídico de bisfenol A y 3,08 g de anhídrido hexahidrofáltico en lugar del anhídrido dodecenilsuccínico y actuando en lo demás con la misma composición y elaboración que en el ejemplo 27, a) se obtuvieron los resultados siguientes:

15. resistencia a la tracción (VSM 77 101) > 210 kg/cm² *)
alargamiento en la rotura > 670%
temperaturas de transformación de la cristalización a 41 y 46°C

*) Rotura de la probeta en el dispositivo de sujeción.

EJEMPLO 28.

20. Se calentaron a 100°C 155,5 g de poliéster Q con 24,0 g del éter diglicídico de bisfenol A empleado en el ejemplo 1, 5,32 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 0,24 g



de 2 etil-4-metilimidazol, se agitó bien y, después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes caldeados, de antemano. Después de un tratamiento térmico a 140°C durante 16 horas, se midieron en los

5. cuerpos de moldeo las propiedades siguientes:

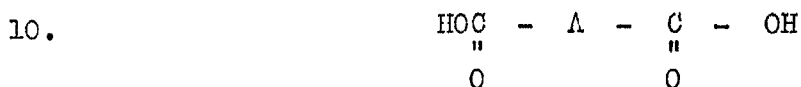
resistencia a la tracción (VSM 77 101)	= 199 kg/cm ²
alargamiento en la rotura	= 635%
temperatura de transformación de la cristalización	= 49°C



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaró nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas nº 1072/67 del 25.1.67, nº 3391/67 del 8.3.67 y nº 17545/67 del 14.12.67, existiendo unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de poliaductos cristalinos, en esencia lineales, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de poliaductos, ácidos dicarboxílicos de cadena larga de la fórmula



donde

- 15. A significa un radical en esencia lineal, en el que cadenas polimetilónicas alternan en forma regular con átomos de oxígeno etéreo o grupos de éster carboxílico y el cociente Z/Q (donde Z es el número de los átomos de carbono existentes en el elemento estructural que se repite en el radical A, mientras que Q es el número de los



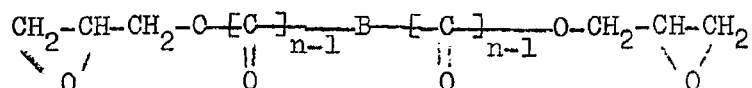
puentes de oxígeno existentes en el elemento estructural que se repite en el radical A) debe importar 5 a lo menos y preferentemente 6 a lo menos, además de que el número total de los átomos de carbono existentes en las cadenas de carbono que se repiten en el radical A debe ser de 50 a lo menos,

5. con compuestos diepóxidos, introduciendo por 1 equivalente de grupos de epóxido 0,7 a 1,2 equivalentes, y de preferencia 0,9 a 1,0 equivalentes, de grupos de carboxilo.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un compuesto diepóxido con un peso de equivalentes de epóxido no mayor de 500.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse un compuesto diepóxido con un peso de equivalentes de epóxido de 100 a 250.

15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, como compuestos diepóxidos, éteres o ésteres diglicidílicos de la fórmula





donde

B significa un radical bivalente alifático, cicloalifático, aralifático o aromático y

n significa el número 1 o 2.

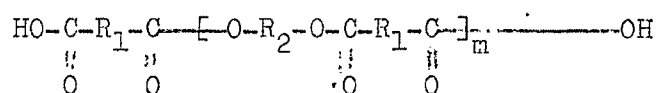
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por introducirse complementariamente, como agente de reticulación para las cadenas de poliaducto, por 1 equivalente de grupos carboxílicos del ácido dicarboxílico, 0,05 a 0,3 moles, y preferentemente 0,1 a 0,2 moles, de un anhídrido dicarboxílico y un exceso de 0,05 a 0,3 (preferentemente 0,1 a 0,2) equivalentes de grupos epoxídicos del compuesto diepóxido sobre la cantidad prescrita para la reacción con el ácido dicarboxílico.

15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por efectuarse la poliadición en presencia de un acelerador básico.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en calidad de acelerador, una amina terciaria.

20. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por partirse de ácidos dicarboxílicos de la fórmula

= 56 =



donde

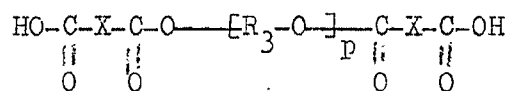
5. R_1 y R_2 significan cadenas polimetilénicas y cada uno de los radicales R_1 y R_2 debe contener a lo menos tantos átomos de carbono que la suma de los átomos de carbono en R_1 y R_2 juntos ascienda a 8 a lo menos; y el número

10.

m está elegido de modo que el producto de m y la suma (átomos de C en R_1 + átomos de C en R_2 + 2) asciende a 50 a lo menos.

9. Procedimiento según las reivindicaciones

15. 1 a 7, caracterizado por partirse de los ácidos dicarboxílicos de la fórmula



donde

20. X significa un radical hidrocarburo alifático;



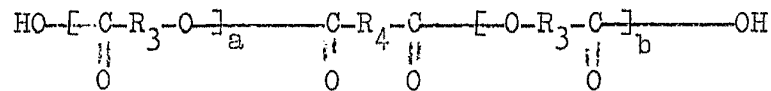
R_3 significa una cadena polimetilénica con 6 átomos de carbono a lo menos; y el número

p está elegido de modo que el producto de p , y la suma de los átomos de carbono en R_3 asciende a 50 a lo menos.

5.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por partirse de ácidos dicarboxílicos de la fórmula

10.



15.

donde

R_3 significa una cadena polimetilénica con 5 átomos de carbono a lo menos;

R_4 representa un radical hidrocarburo alifático; y los números

20. a y b están elegidos de modo que el producto de $(a + b)$ y la suma (átomos de C en $R_3 + 1$) asciende a 50 por lo menos



11. Procedimiento para la preparación de poliaductos cristalinos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 58 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a' 24 de enero de 1968

p.a.

JAIMÉ ISERIS

E. E.

Firmado: LUIS REY PADILLA