

Case 6164/E



352.880

CO8 G 59/22, 30/12, 63/60, CO8 L 63/10

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS DE RESINA EPÓXIDA FLEXIBILIZADAS Y TERMOENDURECIBLES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= ... =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que los compuestos poliepóxidos pueden endurecerse con anhídridos carboxílicos para formar materias de moldeo que se distinguen por gran resistencia mecánica, térmica y eléctrica. Pero para muchos casos de empleo resulta insuficiente la flexibilidad relativamente baja de estas materias de moldeo. Se sabe que la flexibilidad puede aumentarse por adición de flexibilizadores, como polietilenglicol, polipropilenglicol o poliésteres con grupos terminales de carbonilo y/o de hidroxilo. De esta manera se obtienen productos con flexión en parte mucho más alta. No obstante

**POOR
QUALITY**



te, estas materias de moldeo flexibles que se conocen tienen algunas desventajas graves: la estabilidad de la forma en caliente es insuficiente, las pérdidas eléctricas aumentan rápidamente aún a temperaturas relativamente bajas; en atmósfera

5. húmeda, los cuerpos de moldeo absorben ya a la temperatura ambiente grandes cantidades de agua, la mayoría de las veces de manera rápida, con lo cual se empeoran asimismo las propiedades eléctricas; hasta las materias de moldeo de muy buena flexibilidad todavía a la temperatura ambiente, presentan a
10. temperaturas más bajas intensa fragilización; por último, sometidas a esfuerzo mecánico (o eléctrico) prolongado, las materias de moldeo así flexibilizadas suelen tener ya a la temperatura ambiente un flujo frío manifiesto.

- Ahora se ha descubierto que mediante la
15. adición, en determinadas proporciones cuantitativas, de poliésteres especialmente estructurados a mezclas termoendurecibles de compuestos poliepóxidos (en particular, ciertos poliepóxidos cicloalifáticos y heterocíclicos) y anhídridos policarboxílicos, se llega a mezclas endurecibles flexibilizadas que no presentan, o presentan en grado muy disminuído,
20. las desventajas mencionadas antes de las mezclas flexibilizadas de resina epóxida que se conocían hasta aquí. Con el endurecimiento de las nuevas mezclas endurecibles se llega sorprendentemente a cuerpos de moldeo flexibles y resistentes
25. al impacto, cuyas propiedades mecánicas son en gran medi-



da independientes de la temperatura. Esto abre para la aplicación técnica de las nuevas mezclas flexibilizadas de resina epóxida perspectivas completamente nuevas, sobre todo en el sector de las resinas de fundición, de impregnación y de laminación, de los aglutinantes y de las masas para prensa.

5.

Los poliésteres empleados como flexibiliza-

dores para las mezclas de resina epóxida deben satisfacer condiciones estructurales muy determinadas. Deben estar constituidos por cadenas de alquileno o alquenileno, ramificadas o

10.

no ramificadas, que alternen con grupos de éster de ácido carboxílico. Además, el cociente Z/Q (donde Z significa el número de átomos de carbono en las cadenas principales y secundarias del radical alquilénico o alquenilénico en el elemento estructural, o sea de la agrupación química reiterativa más pequeña

15.

de la cadena, y Q significa el número de puentes de oxígeno en el elemento estructural) debe importar 4 a lo menos, y de preferencia 5 a lo menos. Por otra parte, en el poliéster en

cuestión la suma total de los átomos de carbono presentes en las cadenas alquilénicas y/o alquenilénicas debe importar 50

20.

a lo menos. El poliéster puede contener, como grupos terminales, grupos carboxílicos o grupos hidroxílicos, o unos y otros.

En las nuevas mezclas endurecibles se intro-

ducen, por 1 equivalente de epóxido del compuesto poliepoxídico, 0,01 a 0,2 (y preferentemente 0,03 a 0,15) moles del

25.

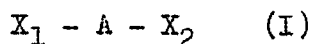
poliéster, así como 0,5 a 1,2 equivalentes de grupos de



anhídrido del anhídrido dicarboxílico o policarboxílico empleado como endurecedor.

Objeto del invento que aquí se expone son por lo tanto mezclas de resina epóxida flexibilizadas y termoendurecibles, aptas como resinas de fundición, de impregnación y de laminación, como aglutinantes y como masas de prensa, que se caracterizan por contener:

- 1) un compuesto poliepóxido;
- 2) un anhídrido policarboxílico en cantidad de 0,5 a 1,2 equivalentes de grupos de anhídrido por 1 equivalente de grupos de epóxido del compuesto poliepóxido 1); y
- 3) un poliéster de cadena larga, de la fórmula



donde

15. X_1 y X_2 significan cada uno un grupo carboxílico o un grupo hidroxílico,

mientras que

20. A significa un radical de poliéster en el que alternan cadenas alquilénicas y/o alquenilénicas, ramificadas o no ramificadas, con grupos de éster carboxílico, debiendo el cociente Z/Q (donde Z es el número de los átomos de carbono presente en los radicales de hidrocarburo en el elemento estructural reiterativo



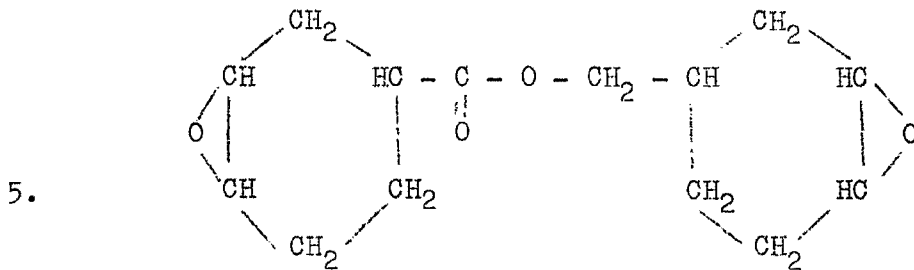
- del radical A, mientras que Q es el número de los puentes de oxígeno presentes en el elemento estructuralreiterativo del radical A) importar 4 a lo menos, y de preferencia 5 a lo menos, además de que el número total de los átomos de carbono presentes en el radical A en los radicales de hidrocarburo alternantes debe importar 50 a lo menos,
5. en cantidad de 0,01 a 0,2 (y preferentemente de 0,03 a 0,15) moles por 1 equivalente de grupos de epóxido del compuesto poliepóxido 1).
- 10.

- En calidad de compuestos poliepoxídicos 1) entran principalmente en cuenta los que solos (es decir, sin adición de flexibilizadores), en el endurecimiento con un endurecedor de anhídrido carboxílico usual 2) (por ejemplo, anhídrido ftálico o anhídrido hexahidroftálico) solo, dan materias de moldeo endurecidas que tienen una resistencia mecánica de la forma en caliente, según Martens DIN 53 458, de 90° C a lo menos y, preferentemente, de 140° C a lo menos. Compuestos poliepóxidos de esta índole son en primer término determinados tipos de compuestos epóxidos cicloalifáticos y asimismo ciertos compuestos epóxidos heterocíclicos.
- 15.
- 20.

- Entre los compuestos epóxidos cicloalifáticos particularmente aptos cabe citar, por ejemplo, los de las fórmulas
- 25.

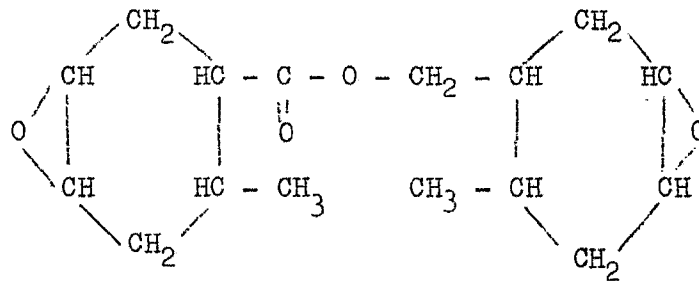


= 6 =



(= carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano),

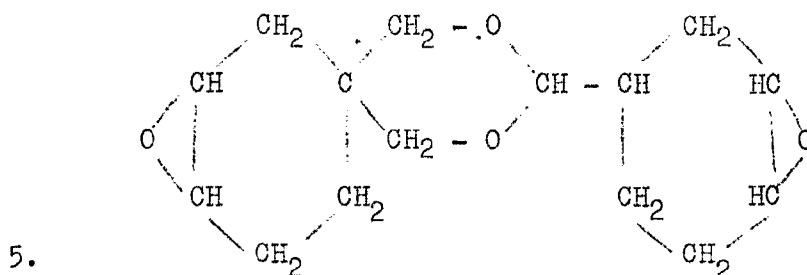
10.



15.

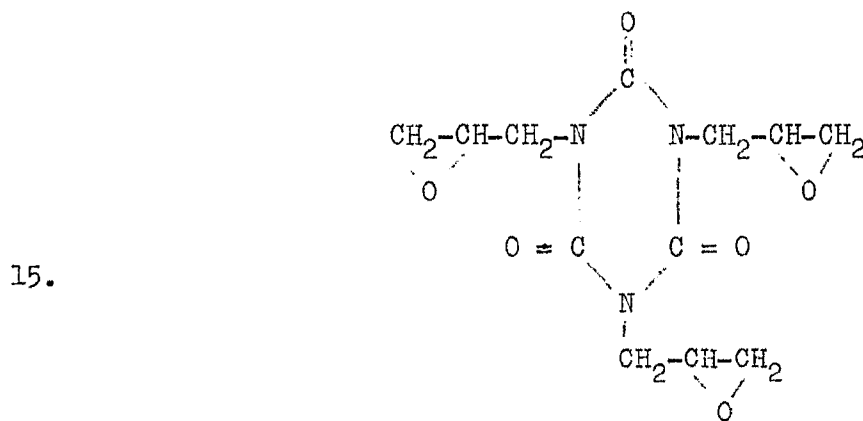
(= carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3',4'-epoxi-6'-metilciclohexano)

y



(= 3,4-epoxihexahidrobenzal-3',4'-epoxiciclohexan-1',1'-dimetanol).

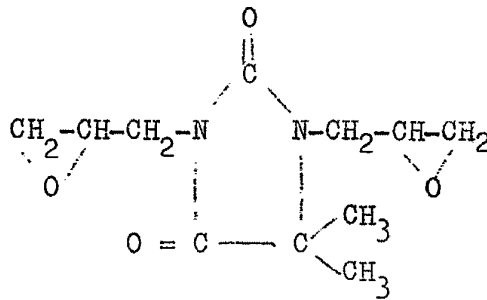
10. Entre los compuestos epóxidos heterocíclicos especialmente aptos cabe señalar el isocianato de triglicidilo de la fórmula



así como la N,N'-diglicil-dimetilhidantoína de la fórmula



5.



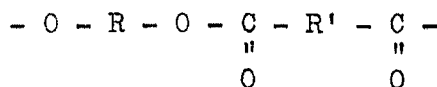
También pueden emplearse mezclas de estos compuestos epóxidos cicloalifáticos y/o heterocíclicos.

- No obstante, para la preparación de las
10. mezclas de resina epóxida flexibilizadas y termoendurecibles de este invento pueden emplearse asimismo otras clases conocidas de compuestos epóxidos; por ejemplo, éteres poliglicídílicos de polifenoles, como el bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano (bisfenol A), la resorcina, novolacas de fenol o novolacas de
15. cresol; y éteres poliglicídílicos de ácidos policarboxílicos, como el ácido ftálico o el ácido hexahidroftálico. Sin embargo, las ventajosas propiedades mecánicas de las materias de moldeo endurecidas que se hacen a base de masas de moldeo de este
20. invento que contienen tales compuestos epóxidos son por lo general menos marcadas que cuando se emplean los compuestos poliepóxidos cicloalifáticos o heterocíclicos citados antes.

Los poliésteres de la fórmula (I) empleados para la preparación de las mezclas endurecibles de este invento pueden ser poliésteres ácidos con dos grupos carboxílicos ter-



- minales o con un grupo carboxílico terminal y un grupo hidroxílico terminal; asimismo pueden ser poliésteres con dos grupos hidroxílicos terminales. Tales poliésteres se obtienen, según métodos conocidos, por policondensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dioles alifáticos; según la proporción molar que se elija de ácido dicarboxílico y diol y según el punto hasta que se lleve la reacción de condensación, se obtienen poliésteres con diferente longitud de cadena y con diferente distribución de los grupos terminales. La cadena de tales poliésteres está estructurada a base del sillar fundamental alternante del ácido dicarboxílico, así como a base del sillar fundamental alternante del diol. El elemento estructural reiterativo, o sea la agrupación química mínima reiterativa de la cadena, está constituida por los dos sillares fundamentales, ligados entre sí por un enlace de éster, del ácido dicarboxílico y del dialcohol y tiene la fórmula
- 5.
- 10.
- 15.



donde

- 20.
- R significa el radical hidrocarburo del diol y
- R' significa el radical hidrocarburo del ácido dicarboxílico.

El ácido dicarboxílico y el diol para la estructuración del poliéster ácido deben elegirse aquí de tal



- modo que la suma del número de los átomos de carbono del ácido dicarboxílico menos 2 y del número de los átomos de carbono del diol, dividida por los ^{dos} átomos del puente de oxígeno del elemento estructural, ascienda a 4 por lo menos y preferentemente a 5 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 del ácido dicarboxílico menos 2 y del diol (= 6) dividida por los puentes de oxígeno (= 2) sea solamente de 3, es por lo tanto impropio para los fines del
5. invento. Como norma, uno a lo menos de los dos sillares fundamentales debería contener a lo menos 4 átomos de carbono en el radical hidrocarburo.

- Además, la proporción molar entre el ácido dicarboxílico alifático y el dialcohol alifático, para la poli-
15. condensación, debe elegirse tal que la suma de los átomos de carbono existentes en total en los radicales hidrocarburos de los elementos estructurales alternantes de la cadena de poliéster producida sea de 50 a lo menos. En calidad de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 átomos de carbono a lo
20. menos en el radical hidrocarburo que pueden servir preferentemente para la estructuración de dichos poliésteres ácidos cabe señalar.

- el ácido adípico,
el ácido pimélico,
25. el ácido suberínico,



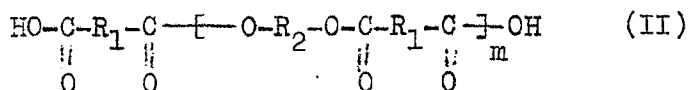
5. el ácido acelaico
el ácido sebácico,
el ácido nonandicarboxílico,
el ácido decandicarboxílico,
el ácido undecandicarboxílico,
el ácido dodecandicarboxílico,
el ácido alil-succínico,
el ácido dodecil-succínico y
el ácido dodecenil-succínico.
10. En calidad de dioles alifáticos con 4 átomos de carbono a lo menos que pueden servir preferentemente para la estructuración de los poliésteres ácidos en cuestión, cabe citar:
15. el 1,4-butandiol,
el 1,5-pentandiol,
el neopentilglicol,
el 1,6-hexandiol,
el 1,7-heptandiol,
el 1,8-octandiol,
20. el 1,9-nonandiol,
el 1,10-decandiol,
el 1,11-undecandiol
el 1,12-dodecandiol,
el 1,6-dihidroxi-2,2,4-trimetil-hexano y
25. el 1,6-dihidroxi-2,4,4-trimetil-hexano.



- Cuando para la síntesis del poliéster ácido se emplea un ácido dicarboxílico más alto, como el ácido adípico o el ácido sebácico, puede emplearse también un diol alifático más bajo, como por ejemplo el etilenglicol o el 1,3-propandiol. Viceversa, cuando para la síntesis del poliéster ácido se emplea un diol más alto, como el 1,6-hexandiol o el 1,10-decandiol, puede emplearse también un ácido dicarboxílico alifático más bajo, como por ejemplo el ácido succínico o el ácido glutárico. No obstante, en la combinación de ácido dicarboxílico y diol debe cuidarse estrictamente en todos los casos de que se cumpla la condición según la cual el cociente Z/Q debe importar siempre 4 a lo menos.
- 5.
- 10.

- Para la preparación de poliésteres ácidos que tengan predominantemente grupos terminales carboxílicos se elige una relación molar de ácido dicarboxílico a diol mayor de 1. Si, por el contrario, la relación molar de ácido dicarboxílico a diol se elige menor de 1, se obtienen poliésteres que contienen predominantemente hidroxilos como grupos terminales.
- 15.

20. Los poliésteres ácidos empleados según este invento corresponden preferentemente, por lo general, a la fórmula

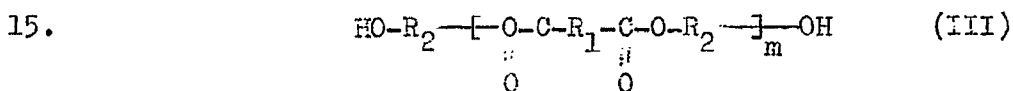




donde

- R_1 y R_2 significan cadenas alquilénicas o alquénilénicas, ramificadas o no ramificadas, y 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 ascienda en conjunto a 8 a lo menos; mientras que el número m se elige tal que el producto de m y la suma (átomos de carbonos en R_1 + átomos de carbono en R_2) importa 50 a lo menos.

Los poliésteres con grupos hidroxílicos terminales, que también pueden emplearse según el invento, corresponden preferentemente, por lo general, a la fórmula



donde los símbolos

R_1 , R_2 y m tienen el mismo significado que en la fórmula (II).

20. Sin embargo, pueden emplearse asimismo poliésteres con grupos terminales carboxílicos y/o hidroxílicos que se hayan preparado por condensación de un ácido dicarboxílico adecuado con una mezcla de dos o más dioles adecuados o, viceversa, por condensación de un diol adecuado con una



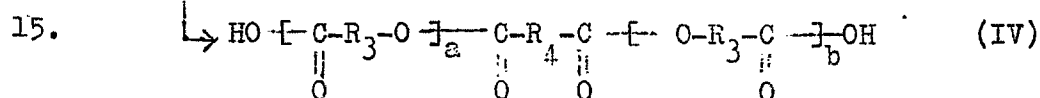
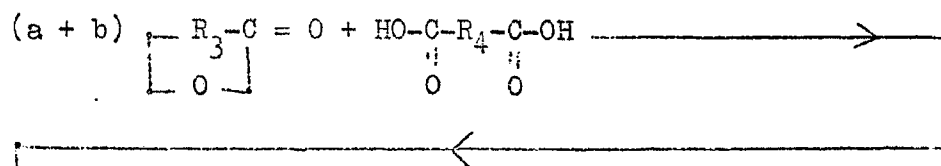
mezcla de dos o más ácidos dicarboxílicos adecuados, en la correcta relación cuantitativa estequiométrica recíproca.

Naturalmente, pueden prepararse también poliésteres ácidos por condensación de mezclas de diversos ácidos dicarboxílicos

5. con mezclas de diversos dioles, siempre que se observen las condiciones postuladas antes para el cociente Z/Q y el número total de átomos de carbono de la cadena del poliéster.

Para los fines del invento son aptos además los poliésteres ácidos obtenibles por adición de (a + b) moles

10. de una lactona a 1 mol de un ácido dicarboxílico alifático, o respectivamente según la ecuación reaccional.



donde

20. R_3 significa una cadena alquilónica con 4 átomos de carbono a lo menos y preferentemente con 5 átomos de carbono a lo menos;
- R_4 representa un radical hidrocarburo alifático; y los números



a y b se eligen tales que el producto de $(a + b)$ y de la suma (átomos de carbono en R_3) importe 50 a lo menos.

En esta clase de compuestos, el sillar funda-

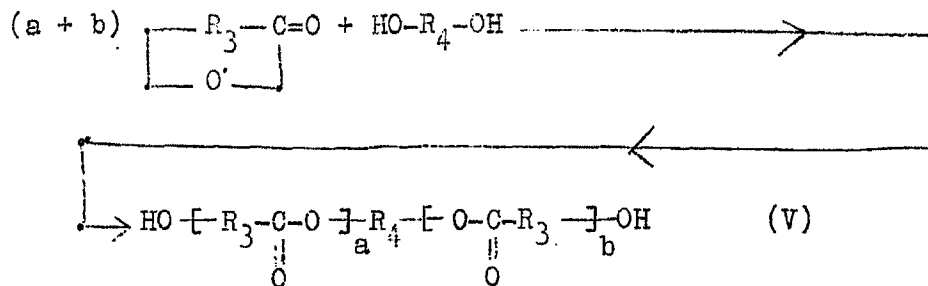
5. mental alternante es idéntico al elemento estructural reiterativo en la cadena, y por lo tanto el elemento estructural contiene un solo puente de oxígeno. El cociente Z/Q resultará pues en este caso igual al número de átomos de carbono en el radical hidrocarburo de la lactona a partir de la cual está sintetizado el poliéster ácido.
- 10.

Cabe mencionar a título de ejemplos los productos de adición de $(a + b)$ moles de épsilon-caprolactana o de exaltolida (= lactona de ácido 15-hidroxi heptadecánico) a 1 mol de ácido maleico, de ácido succínico, de ácido adípico o de ácido sebácico.

15.

Son aptos además como poliésteres los aductos de $(a + b)$ moles de una lactona a 1 mol de un diol según la ecuación reaccional,

20.





donde

R_3 , R_4 , a y b tienen el mismo significado que en la fórmula (IV).

5. Análogamente al caso de los poliésteres de la fórmula (IV), el cociente Z/Q es aquí igual al número de átomos de carbono en el radical hidrocarburo de la lactona.

Como ejemplos cabe señalar los productos de adición de $(a + b)$ moles de épsilon-caprolactona a 1 mol de 1,4-butandiol o 1,6-hexandiol.

10. En calidad de agente endurecedor (2) se emplean preferentemente los anhídridos de ácido policarboxílico que en la reacción con el poliepóxido (1) (no flexibilizado) solo dan materias de moldeo endurecidas con una estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens DIN 53 458, de 90° C a lo menos y preferentemente de 140° C a lo menos.

15. De esta índole de endurecedores empleados preferentemente son, por ejemplo, los anhídridos de ácido policarboxílico cicloalifáticos, como el anhídrido de ácido tetrahidroftálico, el anhídrido de ácido hexahidroftálico, el anhídrido de ácido metilhexahidroftálico, el anhídrido de ácido endometilontetrahidroftálico, el anhídrido de ácido metil-endometilon-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic) y el aducto de Diels-Alder a base de 2 moles de anhídrido maleico y 1 mol de 1,4-bis(ciclopentadienil)-2-buteno; o ciertos

20.



anhídridos de ácido policarboxílico aromáticos, como el anhídrido de ácido trimelítico o el dianhídrido de ácido piromelítico.

Sin embargo, pueden emplearse también con

5. buen resultado otros anhídridos de ácido policarboxílico usuales como endurecedores para las resinas epoxidas; por ejemplo, el anhídrido de ácido ftálico, el anhídrido de ácido hexacloroendometilen-tetrahidroftálico, el anhídrido de ácido succínico, el anhídrido de ácido adípico, el anhídrido de ácido maleico, el anhídrido de ácido alilsuccínico, el anhídrido de ácido dodecenilsuccínico y el anhídrido de ácido 7-alil-biciclo(2.2.1)-hept-5-en-2,3-dicarboxílico o mezclas de tales anhídridos.

En ocasiones pueden emplearse al mismo

15. tiempo aceleradores usuales del endurecimiento, como las aminas terciarias, sus sales o sus compuestos amónicos cuaternarios (por ejemplo, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, bencildimetilamina o fenolato de bencildimetilamonio), sales estánnicas bivalentes de ácidos carboxílicos (como el octoato de estaño bivalente) o alcoholatos de metal alcalino (como, por ejemplo, el metilato sódico o el hexilato sódico).

- El endurecimiento de las mezclas endurecibles de este invento, para formar las materias de moldeo, se efectúa de manera conocida, en caliente, por lo general
25. en el intervalo de temperatura de 100 a 200° C.



La expresión "endurecimiento", tal como aquí se usa, significa la conversión de los diepóxidos citados antes en productos reticulados, insolubles e infusibles, y

- ello por lo general con formación simultánea en cuerpos moldeados, como cuerpos de fundición, cuerpos prensados o cuerpos laminados, o bien en estructuras superficiales, como películas de barniz o adherencias.
- 5.

Las mezclas endurecibles de este invento pueden tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con otros aditivos usuales, como agentes de relleno, colorantes, pigmentos, materias ignífugas, desmoldeadores, etcétera.

- En calidad de agentes extensores y de relleno pueden emplearse, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de boro, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolín calcinado, dolomita molida, dióxido de silicio coloidal de gran superficie específica (AEROSIL) o polvo metálico, como el polvo de aluminio.
- 10.
- 15.

Las mezclas endurecibles de este invento, con relleno o sin relleno, pueden servir de resinas de laminación, de resinas de impregnación, de resinas de inmersión, de resinas para colada o respectivamente de masas de embutición y aislamiento para la industria electrónica. Pueden además emplearse con buen resultado para todos los otros campos técnicos en los que se utilizan las mezclas endurecibles usuales de resina epóxida; por ejemplo, como aglutinantes,

20.

25.



adhesivos, pinturas, masas para prensa y polvos de sinterización.

- Los cuerpos de moldeo endurecidos se distinguen por gran flexibilidad (gran doblamiento en la prueba de flexión) y resistencia a la flexión por impacto. El módulo de torsión a la temperatura ambiente queda notablemente rebajado a causa de la flexibilización. No obstante, estas materias de moldeo tienen una resistencia a la tracción asombrosamente alta; sus propiedades eléctricas, y en particular las mecánicas, sólo varían poquísimas con la temperatura, de modo que los cuerpos moldeados son claramente flexibles aún a temperaturas por debajo de 20°C, mientras que a temperaturas hasta 100°C, y en parte hasta más de 160°C, presentan todavía buenos índices de resistencia. Un valioso punto de referencia sobre el curso de las propiedades físicas en función de la temperatura lo proporcionan los índices del módulo de torsión, medido a diversas temperaturas, por ejemplo según DIN 53.445.
5. 10. 15.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso.

20. Para la preparación de mezclas de resina epóxida, endurecibles y flexibilizadas, que se describe en los ejemplos, se emplearon los poliésteres siguientes:

1. Preparación del poliéster A

25. Se calentaron a 135°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 1414 g de ácido sebácico y 750 g de 1,6-



hexandiol (correspondiente a una relación molar de 11:10) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 6 horas, a 228°C, mientras se destilaba continuamente el agua que se iba originando a causa de la policondensación. Los últimos vestigios de agua se eliminaron por tratamiento en vacío a 13 mm de Hg y 230°C, durante una hora. El producto de la reacción resultó blanco y con un punto de fusión de 54°C. El peso de equivalentes de ácido carboxílico fue de 1570 g (en teoría = 1521 g).

10. 2. Preparación del poliéster B

Se calentaron a 127°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 584 g de ácido adípico y 429 g de 1,6-hexandiol (correspondiente a una relación molar de 11:10) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 10 horas, a 228°C, mientras se destilaba continuamente el agua que se iba originando a causa de la policondensación. Los últimos vestigios de agua se eliminaron por tratamiento en vacío a 17 mm de Hg y 236°C, durante una hora. El producto de la reacción resultó blanco y con un punto de 44°C. El peso de equivalentes de ácido carboxílico fue de 1150 g (en teoría = 1213 g).

20. 3. Preparación del poliéster C

Se calentaron a 130°C, bajo atmósfera de nitrógeno, 780 g de ácido adípico y 472 g de 1,6-hexandiol (correspondiente a una relación molar de 4:3) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 4 horas, a 223°C, mien-



tras se destilaba continuamente el agua que se iba originando a causa de la policondensación. Los últimos vestigios de agua se eliminaron por tratamiento en vacío a 17 mm de Hg, y 224° C, durante una hora. El producto de la reacción resultó

5. blanco y con un punto de fusión de 48° C. Peso de equivalentes de ácido = 412 g (en teoría = 413 g).

4. Preparación del poliéster D

Se calentaron a 145° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 759 g de ácido 1,10-decandicarboxílico y 606 g

10. de 1,2-dodecandiol (correspondiente a una relación molar de 11:10) y, agitando y a 200° C, se prosiguió luego el calentamiento durante 6 horas, mientras se destilaba continuamente el agua que se iba desprendiendo a causa de la policondensación. Los últimos vestigios del agua de condensación se eliminaron

15. a 220° y 18 mm de Hg, durante 1 1/4 horas. El poliéster ácido obtenido resultó cristalino y tenía un peso de equivalentes de ácido de 1645 g (en teoría = 2095 g).

5. Preparación del poliéster E

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 a 231° C, se prosiguió el calentamiento durante 10 horas, mientras se

20. destilaba continuamente el agua que se iba originando a causa de la policondensación. Los últimos vestigios del agua de condensación se destilaron a 15 mm de Hg y 235° C durante

25.



2 horas. El poliéster ácido E obtenido tenía un peso de equivalentes de ácido de 2195 g (on teoría = 1946 g).

6. Preparación del poliéster F

- Se calentaron a 148° C, bajo atmósfera
5. de nitrógeno, 808 g de ácido sebácico y 277 g de 1,3-propandiol (correspondiente a una relación molar de 11:10) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 7 horas, a 215° C y mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos vestigios del agua de condensación se destilaron mediante
10. 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 (on teoría = 1429 g).

15. 7. Preparación del poliéster G

- Se calentaron a 155° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 808 g de ácido sebácico y 323 g de 1,4-butan-diol (correspondientes a una relación molar de 11:10) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 5½ horas
20. a 250° C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos vestigios 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
25. un punto de fusión de 55° C. El peso de equivalentes de



= 23 =

ácido ascendió a 1098 g (en teoría = 1494 g).

8. Preparación del poliéster H

Se calentaron a 145° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 322 g de ácido 1,10-decandicarboxílico y 79 g de etilenglicol (correspondiente a una relación molar de 11:10) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 6 horas a 204° C, mientras se destilaba continuamente el agua que se iba originando a causa de la policondensación. Los últimos vestigios 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 g).

9. Preparación del poliéster I

Se calentaron a 145° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 1152 g de ácido sebácico y 538 g de neopentilglicol (correspondiente a una relación molar de 11:10) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 4 horas a 235° C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos vestigios del agua de condensación se destilaron durante una hora a 10 mm de Hg. El poliéster ácido obtenido resultó líquido y tenía un peso de equivalentes de ácido de 1344 g (en teoría = 1450 g).

10. Preparación del poliéster K



Se calentaron a 140° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 682 g de ácido adípico y 383 g de 1,4-butandiol (correspondiente a una relación de 11:10) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 7 horas, a 192° C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos vestigios del agua de condensación se destilaron durante 1 hora y 40 minutos a 20 mm de Hg y 200° C. El poliéster ácido obtenido resultó blanco y cristalino y tenía un peso de equivalentes de ácido de 917 g (en teoría = 1073 g).

11. Preparación del poliéster L

Se calentaron a 178° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 265 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 118 g de 1,5-hexandiol (relación molar = 11 : 10) y se prosiguió el calentamiento durante 7 horas, a 222° C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos vestigios del agua de condensación se eliminaron durante 2 horas a 10 mm de Hg y 225° C. El poliéster ácido obtenido resultó líquido y con un peso de equivalentes de ácido de 2205 g (= en teoría = 1965 g).

12. Preparación del poliéster M

Se calentaron a 133° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 590 g de 1,6-hexandiol y 664 g de ácido adípico (correspondiente a una relación molar de 11:10) y luego se prosiguió despacio el calentamiento durante



8 horas, a 217° C, mientras se destilaba continuamente el agua desprendida por la policondensación. Los últimos vestigios del agua de condensación se eliminaron durante una hora a 190° C y 10 mm de Hg. El poliéster obtenido

5. resultó blanco y cristalino (punto de fusión = 44°) y tenía un peso de equivalentes de hidroxilo de 1120 g (en teoría = 1254 g).

13. Preparación del poliéster N

- Se calentaron 400 g de epsilon-caprolactona y 19 g de ácido adípico (relación molar, 26:1) con 0,2 % de óxido de dibutil-estaño como catalizador. Con agitación constante, se polimerizó a 175° C durante 15 horas, en el curso de las cuales la viscosidad de la fusión aumentó continuamente. A continuación se calentó el poliéster ácido así formado, durante una hora todavía, en vacío (10 mm de Hg) y a 165° C. El peso de equivalentes de ácido fue de 1430 g (en teoría = 1555 g).
10. 15.

14. Preparación del poliéster O

- Se calentaron 500 g de epsilon-caprolactona y 34 g de ácido sebático (relación molar, 26:1) con 0,2 % de óxido de dibutil-estaño como catalizador. Con agitación constante, se polimerizó a 175° C durante 15 horas. A continuación se calentó todavía durante 2 horas el poliéster ácido así formado, en vacío (10 mm de Hg) y a 165° C. El peso de equivalentes de ácido fue de 1550 g (en teoría = 1500 g).
20. 25.

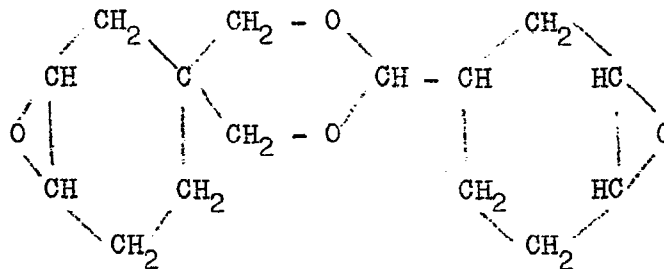


Preparación de cuerpos moldeados

EJEMPLO 1

100 g del compuesto diepóxido cicloalifático, líquido a la temperatura ambiente, de la fórmula

5.



10. (= 3,4-epoxihexahidrobencal-3',4'-epoxiciclohexan-1,1'-dimetanol), con un contenido de epóxido de 6,2 equivalentes epoxídicos por kg, se calentaron a 90° C con 100 g de poliéster I, 72 g de anhídrido hexahidroftálico y 12 g de una solución al 6 % del alcoholato sódico de 3-hidroximetil-2,4-dihidroxi-pentano (que en adelante se designa abreviadamente como "hexilato sódico") en 3-hidroximetil-2,4-dihidroxi-pentano (que en adelante se designa abreviadamente como "hexantriol") y se mezcló bien. Después de breve tratamiento en vacío para eliminar las
- 15.



- burbujas de aire, se pasó la mezcla a los moldes de aluminio, calentados previamente, y se prepararon, para determinar la resistencia a la flexión, la flexión, la resistencia al impacto y la absorción de agua, placas
5. de 135 x 135 x 4 mm; para la medición del factor de pérdida, placas iguales, pero con un espesor de 3 mm; y para el módulo de torsión, placas de 1 mm de espesor. Los cuerpos de ensayo para la determinación del módulo de torsión y para la prueba de flexión y de flexión al impacto se formaron
10. a partir de las placas, mientras que para el ensayo de tracción se formaron directamente los respectivos cuerpos de ensayo según DIN 16 946 o respectivamente DIN 53 445, forma de muestra 2, 4 mm o VSM 77 101, fig. 2 (varilla de ensayo de 4 mm de espesor). Después de un tratamiento
15. térmico de 16 horas a 150° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:
- Tensión límite de flexión según VSM 77 103 = 3,1 kg/mm²
Flexión según VSM 77 103 = >20 mm
Resistencia a la flexión por impacto según VSM 77 105 = >25 cmkg/cm²
20. Absorción de agua, 4 días a 20° C = 0,39 %
Resistencia a la tracción según VSM 77 101 = 2,1 kg/mm²
Alargamiento en la rotura según VSM 77 101 = 11 %
- Factor de pérdida dieléctrica
25. tg δ (50 Hz) : índice 2 % a 93° C
tg δ (50 Hz) : índice 3 % a 106 ° C



Módulo de torsión G

a 20° C	= 3,5 . 10 ⁹ dinas/cm ²
a 80° C	= 2,2 . 10 ⁹ dinas/cm ²
a 140 °C	= 6,8 . 10 ⁸ dinas/cm ²

5. EJEMPLO 2

Se calentaron a 180° C 50 g de isocianurato de triglicidilo, con un contenido de epóxido de 9,84 equivalentes epoxídicos por kg, y 50 g de N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína , con un contenido de epóxido de 7,2 equivalentes epoxídicos por kg; se mezcló agitando bien y se volvió a enfriar hasta la temperatura ambiente.

10.

100 g de esta mezcla se calentaron a 80° C con 18 g de poliéster C y 123 g de anhídrido hexahidroftálico, se mezcló agitando bien y se eliminaron las burbujas de aire por medio de un breve tratamiento en vacío. Se coló la mezcla en moldes de aluminio y, después de 16 horas de endurecimiento a 140° C, se obtuvieron cuerpos de fundición con las propiedades siguientes:

15.

Resistencia a la flexión según VSM 77 103 = 11,3 kg/mm²

20.

Resistencia a la flexión por impacto según VSM 77 105 = 14,5 cmkg/cm²

Absorción de agua (4 días, 20° C) = 0,42 %



EJEMPLO 3

Se calentaron brevemente a 180° C 100 g de isocianurato de diglicidilo, con un contenido de epóxido de 9,84 equivalentes epoxídicos por kg, y 100 g de N,N'

5. diglicidil-5,5-dimetilhidantoína, con un contenido de epóxido de 7,2 equivalentes epoxídicos por kg, y cuando se hubo formado una solución homogénea, se enfrió hasta 120° C. A esta temperatura, se añadieron a la mezcla 200 g de poliéster A y 226 g de anhídrido hexahidroftálico y, después de mezclar bien y de evacuar brevemente para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes (de las mismas dimensiones que en el Ejemplo 1) previamente calentados. Al cabo de 16 horas de tratamiento térmico a 150° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión por impacto	según VSM	= 25 cmkg/cm ²
Tensión límite en la flexión	según VSM	= 3,6 kg/mm ²
Flexión	según VSM	= >20 mm
Absorción de agua (24 horas, 20° C)		= 0,36 %

20. EJEMPLO 4

- a) Se calentaron a 90° C 100 g del epóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, con un contenido de



epóxido de 6,2 equivalentes epoxidicos por Kg, 100 g de poliéster A, 60 g de anhídrido hexahidroftálico y 12 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se mezcló bien y, después de breve tra-

5. tamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes (de las mismas dimensiones que en el Ejemplo 1). Al cabo de 16 horas de tratamiento térmico a 150° C, se midieron en los cuerpos de colada las propiedades siguientes:

- 10. Resistencia a la flexión según VSM = 4,2 kg/mm²
- Flexión según VSM = > 20 mm
- Resistencia a la flexión por impacto según VSM = 21,5 cmkg/cm²
- Módulo de torsión G según DIN
- a 20° C = 4,5 x 10⁹ dinas/cm²
- 15. a -20° C = 8,9 x 10⁹ dinas/cm²
- a 80° C = 1,7 x 10⁹ dinas/cm²
- a 140° C = 6,0 x 10⁸ dinas/cm²

b) Con adición de 50 g de poliéster C en lugar en 100 g y con la misma composición de la mezcla y la misma elab-

20. boración que en el Ejemplo 4, a), se midieron en los cuerpos de colada las propiedades siguientes:

- Resistencia a la flexión según VSM = 7,2 kg/mm²
- Flexión según VSM = 9 mm
- Resistencia a la flexión por impacto según VSM = 15 cmkg/cm²
- 25.



- | | | | |
|----|---------------------|-----------|--|
| | Módulo de torsión G | según DIN | |
| | a +20°C | | = 7,4 x 10 ⁹ dinas/cm ² |
| | a -20°C | | = 1,0 x 10 ¹⁰ dinas/cm ² |
| | a +80°C | | = 4,5 x 10 ⁹ dinas/cm ² |
| 5. | a +140°C | | = 2,8 x 10 ⁹ dinas/cm ² |
- c) Con adición de 90 g de anhídrido metil-3,6-endometil-
len-delta⁴-tetrahidroftálico en lugar de 60 g de anhídri-
do hexahidroftálico y con la misma composición de la
mezcla y la misma elaboración que en el Ejemplo 4,
10. a), se midieron en los cuerpos de colada las propie-
dades siguientes:
- | | | | |
|--|---|-----------|----------------------------|
| | Tensión límite de flexión | según VSM | = 5,1 kg/mm ² |
| | Flexión | según VSM | = >20 mm |
| | Resistencia a la flexión
por impacto | según VSM | = >25 cmkg/cm ² |
15. Absorción de agua al cabo
de 24 horas a 20° C
- | | | | |
|--|--|--|----------|
| | | | = 0,39 " |
|--|--|--|----------|
- | | | | |
|-----|---------------------|-----------|---|
| | Módulo de torsión G | según DIN | |
| | a + 20°C | | = 5,5 x 10 ⁹ dinas/cm ² |
| | a + 80°C | | = 3,4 x 10 ⁹ dinas/cm ² |
| 20. | a + 140°C | | = 1,5 x 10 ⁹ dinas/cm ² |
- Factor de pérdida dieléctrica
- | | | |
|--|---------------------------|----------|
| | tg δ (50 Hz) : índice 2 % | a 90° C |
| | tg δ (50 Hz) : índice 3 % | a 103° C |
- d) Con empleo de 3 g, en lugar de 12 g, de solución de
25. "hexilato sódico" y la misma composición de la mezcla



y la misma elaboración que en el Ejemplo 4, c), se midieron las propiedades siguientes:

- | | | | |
|-----|--|---|---|
| | Tensión límite de flexión según VSM | = | 5,0 kg/mm ² |
| | Flexión según VSM | = | > 25 mm |
| 5. | Resistencia a la flexión por impacto según VSM | = | 19 cmkg/cm ² |
| | Resistencia a la tracción según VSM | = | 3,6 kg/mm ² |
| | Alargamiento en la rotura según VSM | = | 7,3 % |
| | Módulo de torsión según DIN | | |
| 10. | a 20°C | = | 4,8 x 10 ⁹ dinas/cm ² |
| | a 80°C | = | 3,2 x 10 ⁹ dinas/cm ² |
| | a 140°C | = | 1,9 x 10 ⁹ dinas/cm ² |
| | Factor de pérdida dieléctrica | | |
| | tg δ (50 Hz) : índice 3 % | | a 106°C. |

15. EJEMPLO 5

Se calentaron a 100° C 161 g del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, junto con 161 g de poliéster M, 154 g de anhídrido hexahidroftálico (correspondiente a 1,0 mol de anhídrido por 1,0 equivalente de epóxido)

20. y 3,2 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes calentados previamente. Al cabo de 16 horas de tratamiento térmico a 150° C, se midieron en los cuerpos moldeados las

25. propiedades siguientes:



	Tensión límite de flexión		
	según VSM	=	5,3 kg/mm ²
	Flexión		
	según VSM	=	> 20 mm
5.	Resistencia a la flexión por impacto		
	según VSM	=	19 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción		
	según VSM	=	4,5 kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura		
10.	según VSM	=	8 %
	Absorción de agua (24 horas, a 20° C)	=	0,30 %
	Módulo de torsión eG		
	según DIN a 20° C	=	5,7 x 10 ⁹ dinas/cm ²
	a 80° C	=	2,1 x 10 ⁹ dinas/cm ²
15.	a 140 ° C	=	3,3 x 10 ⁸ dinas/cm ²

EJEMPLO 6

20. Se calentaron a 120°C 100 g de un éter diglicídico de bisfenol A (con un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, líquido a la temperatura ambiente y preparado por condensación de epiclorohidrina con bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano en presencia de álcali), con 100 g de poliéster B y 125 g de anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilentetrahidroftálico, se mezcló bien y



se coló conforme al Ejemplo 1 en los moldes calentados previamente. Después de un tratamiento térmico de 10 horas a 120° C y 5 horas a 160° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

5. Tensión límite de flexión
según VSM = 6,8 kg/mm²
Flexión
según VSM = > 20 mm
Resistencia a la flexión por impacto
según VSM = > 17 cmkg/mm²
10. Resistencia a la tracción
según VSM = 4,8 kg/cm²
Alargamiento en la rotura
según VSM = 6 %
15. Absorción de agua (4 días, a 20°C) = 0,10 %
Módulo de torsión G
según DIN a 20° C = 8,3 x 10⁹ dinas/cm²

EJEMPLO 7

20. Se calentaron a 90° C 161 g del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, 161 g de poliéster K, 112 g de anhídrido hexahidroxálico y 3,2 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se agitó bien y, después de breve tratamiento en vacío para



eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes de la misma manera que en el Ejemplo 1, Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 150° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

5.	Tensión límite de flexión	
	según VSM	= 5,5 kg/mm ²
	Flexión	
	según VSM	= 16,3 mm
	Resistencia a la flexión por impacto	
10.	según VSM	= >24 cmkg/cm ²
	Absorción de agua (1 día, 20° C)	= 0,36 %
	Resistencia a la tracción	
	según VSM	= 4,6 kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura	
15.	según VSM	= 9 %
	Factor de pérdida dieléctrica	
	tg δ (50 Hz) : índice 2 %	a 87° C
	tg δ (50 Hz) : índice 3 %	a 98° C
	Módulo de torsión G según DIN	
20.	a 20° C	= 6,6 x 10 ⁹ dinas/cm ²
	a 80° C	= 2,8 x 10 ⁹ dinas/cm ²
	a 140° C	= 6,4 x 10 ⁸ dinas/cm ²



EJEMPLO 8

Se calentaron a 90° C 161 g del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, junto con 161 g de poliéster D, 123 g de anhídrido hexahidroftálico y 3,2 g de una solución al 5 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se agitó bien y, después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 150°C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

- Resistencia a la flexión
según VSM = 4,7 kg/mm²
- Flexión
según VSM = 8,6 mm
- Resistencia a la flexión
por impacto
según VSM = 14,4 cmkg/cm²
- Resistencia a la tracción
según VSM = 2,8 kg/mm²
- Alargamiento en la rotura
según VSM = 8,5 %
- Factor de pérdida dieléctrica
tg δ (50 Hz) : índice 2% a 88° C
25. tg δ (50 Hz) : índice 3% a 92° C



EJEMPLO 9

Se calentaron a 90°C 161 g del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, junto con 161 g de poliéster E, 116 g de anhídrido hexahidroftálico y 3,2 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se agitó bien y, después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes de la misma manera que en el Ejemplo 1.

5. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 150°C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

Tensión límite de flexión

según VSM = 4,5 kg/mm²

Flexión

15. según VSM = > 20 mm

Resistencia a la flexión por impacto

según VSM = > 24 cmkg/cm²

Resistencia a la tracción

según VSM = 3,4 kg/mm²

20. Alargamiento en la rotura

según VSM = 8 %

Factor de pérdida dieléctrica

tg δ (50 Hz) : índice 2 % a 98°C

tg δ (50 Hz) : índice 3 % a 108°C



EJEMPLO 10

Se calentaron a 90° C 161 g del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, junto con 161 g de poliéster F, 152 g de un aducto de 1 mol de 1,4-bis (ciclopentadienil)-buteno-(2) y 2 moles de anhídrido maleico, y 3,2 g de una solución al 6% de "hexilato sódico" en "hexantriol", se agitó bien y, después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 150° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

- Tensión límite de flexión
según VSM = 7,2 kg/mm²
15. Flexión
según VSM = >20 mm
- Resistencia a la flexión por impacto
según VSM = >22 cmkg/cm²
20. Resistencia a la tracción
según VSM = 4,6 kg/mm²
- Alargamiento en la rotura
según VSM = 7 %
- Factor de pérdida dieléctrica
25. tg δ (50 Hz) : índice 2 % a 98° C
tg δ (50 Hz) : índice 3 % a 107° C



EJEMPLO 11

- Se calentaron a 90° C 161 g del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, junto con 161 g de poliéster G, 152 g de anhídrido de metilnadie y 3,2 g de una solución al 6% de "hexilato sódico" en "hexantriol",
5. se agitó bien y, después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 150° C, se midieron
10. en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:
- Tensión límite de flexión
según VSM = 5,3 kg/mm²
- Flexión
según VSM = > 20 mm
15. Resistencia a la flexión por impacto
según VSM = > 20 cmkg/cm²
- Resistencia a la tracción
según VSM = 4,3 kg/cm²
- Alargamiento en la rotura
20. según VSM = 9 %
- Factor de pérdida dieléctrica
- tg δ (50 Hz) : índice 2 % a 97° C
- tg δ (50 Hz) : índice 3 % a 105° C



EJEMPLO 12

Se calentaron a 90° C 161 g del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, junto con 161 g de poliéster H, 111 g de anhídrido hexahidroftálico

- 5. y 3,2 g de una solución al 6% de "hexilato sódico" en "hexantriol", se agitó bien, y después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 150° C,
- 10. se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

Tensión límite de flexión según VSM = 5,1 kg/mm²

Flexión

según VSM = >20 mm

- 15. Resistencia a la flexión por impacto

según VSM = >23 cmkg/mm²

Resistencia a la tracción según VSM = 4,1 kg/mm²

Alargamiento en la rotura según VSM = 7%

Factor de pérdida dieléctrica

- 20. tg δ (50 Hz) : índice 2% a 83° C

tg δ (50 Hz) : índice 3% a 103° C

Módulo de torsión G

según DIN a 20° C = 8,0 x 10⁹ dinas/cm²

a 80° C = 4,9 x 10⁹ dinas/cm²

- 25. a 140° C = 2,2 x 10⁸ dinas/cm²



EJEMPLO 13

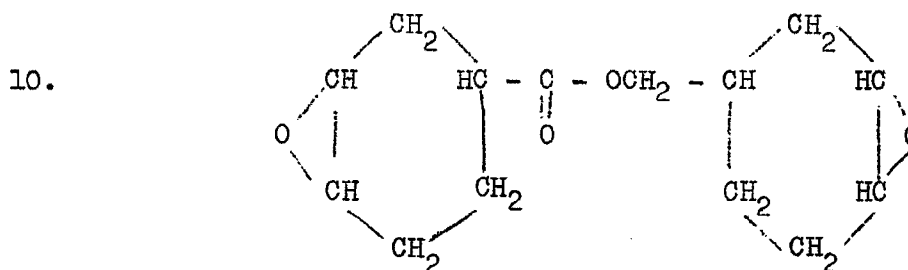
- Se calentaron a 90° C 161 g del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, junto con 161 g de poliéster L, 143 g de anhídrido hexahidroftálico y 3,2 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se agitó bien, y después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de agua, se coló en los moldes de la misma manera que en el Ejemplo 1.
- Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 150° C,
10. se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:
- Resistencia a la flexión
según VSM = 1,4 kg/mm²
- Flexión
15. según VSM = 13,5 mm
- Resistencia a la flexión
por impacto
según VSM = 13,10 cmkg/cm²
- Resistencia a la tracción
20. según VSM = 0,5 kg/mm²
- Alargamiento en la rotura
según VSM = 2 %
- Factor de pérdida dieléctrica
tg δ (50 Hz) : índice 2 % a 92° C
25. tg δ (50 Hz) : índice 3 % a 103° C



Módulo de torsión G		
según DIN	a 20° C	= 2,7 x 10 ⁹ dinas/cm ²
	a 80° C	= 7,0 x 10 ⁸ dinas/cm ²
	a 140° C	= 2,8 x 10 ⁸ dinas/cm ²

5, EJEMPLO 14

Se calentaron a 90° C 161 g del compuesto diepóxido cicloalifático, líquido a la temperatura ambiente, de la fórmula



15. (carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxi-ciclohexano), con un contenido de epóxido de 7,1 equivalentes epoxídicos por kg, junto con 161 g del poliéster A, 161 g de anhídrido hexahidroftálico y 3,2 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol",
20. se agitó bien y, después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló en los moldes



de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 150° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

- Tensión límite de flexión según VSM = 3,9 kg/mm²
5. Flexión
según VSM = 20 mm
Resistencia a la flexión por impacto
según VSM = 23 cmkg/cm²
Resistencia a la tracción
10. según VSM = 3,0 kg/mm²
Alargamiento en la rotura = 6,0 %
Factor de pérdida dieléctrica
tg δ (50 Hz) : índice 2 % a 80° C
tg δ (50 Hz) : índice 3 % a 89° C
15. Módulo de torsión G
según DIN a 20° C = 5,2 x 10⁹ dinas/cm²
a 80° C = 2,9 x 10⁹ dinas/cm²
a 140° C = 1,2 x 10⁹ dinas/cm²

20. EJEMPLO 15

Se mezclaron bien, a 100° C, 100 g de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1, 100 g de poliéster N, 84,7 g de anhídrido hexahidroftálico y 1 g de bencildimetilamina y, después de breve tratamiento en



vacío, se coló de la misma manera que en el Ejemplo 1, en los moldes calentados previamente. Después de un tratamiento térmico durante 16 horas a 140° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

5. Resistencia a la flexión
según VSM = 4,7 kg/mm²
Flexión
según VSM = 12 mm
Resistencia a la flexión por impacto
según VSM = 19 cmkg/cm²
10. Resistencia a la tracción
según VSM = 3,5 kg/mm²
Alargamiento en la rotura
según VSM = 9 %
15. Módulo de torsión G
según DIN a 20° C = 4,0 x 10⁹ dinas/cm²
a 80° C = 2,0 x 10⁹ dinas/cm²
a 140° C = 0,80 x 10⁹ dinas/cm²

20. EJEMPLO 16

Se calentaron a 100° C 100 g de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1, 100 g de poliéster 0, 1 g de anhídrido de metilnadic y/g de bencildimetilamina, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en



vacío, se coló de la misma manera que en el Ejemplo 1 en los moldes calentados previamente. Después de un tratamiento térmico durante 16 horas a 140° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

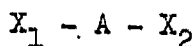
5. Resistencia a la flexión
según VSM = 4,7 kg/mm²
Flexión
según VSM = 12 mm
Resistencia a la flexión por impacto
según VSM = 19 cmkg/cm²
10. Resistencia a la tracción
según VSM = 3,5 kg/mm²
Alargamiento en la rotura
según VSM = 9 %
15. Módulo de torsión G
según DIN a 20° C = 4,0 x 10⁹ dinas/cm²
a 80° C = 2,0 x 10⁹ dinas/cm²
a 140° C = 0,80 x 10⁹ dinas/cm²



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 5553/67 del 19 Abril 1967 y 2776/68 del 27 Febrero 1968

5. 1. Procedimiento para preparar mezclas de resina epóxida flexibilizadas y termoendurecibles, aptas como resinas de fundición, de impregnación y de laminación, como agentes aglutinantes y como masas para prensa, caracterizado por comprender:
 10. 1) un compuesto poliepóxido;
 - 2) un anhídrido policarboxílico en cantidad de 0,5 a 1,2 equivalentes de grupos de anhídrido por 1 equivalente de grupos de epóxido del compuesto poliepóxido 1); y
 15. 3) un poliéster de cadena larga, de la fórmula



donde

20. X_1 y X_2 significan cada uno un grupo carboxílico o un grupo hidroxílico,

mientras que

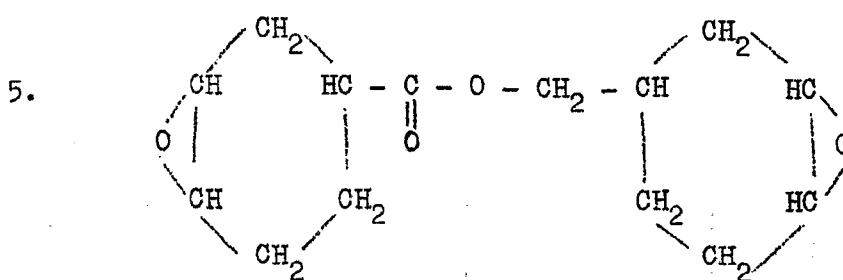
A significa un radical de poliéster en el que alternan cadenas alquilénicas y/o alqueni-lénicas, ramificadas o no ramificadas, con



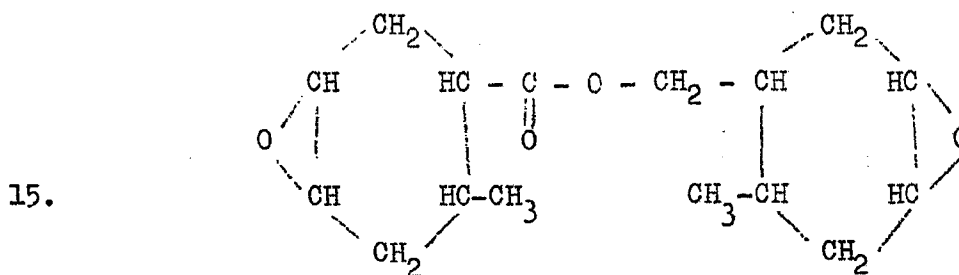
- grupos de éster carboxílico, debiendo el cociente Z/Q (donde Z es el número de los átomos de carbono presentes en los radicales de hidrocarburo en el elemento estructural reiterativo del radical A , mientras que Q es el número de los puentes de oxígeno presentes en el elemento estructural reiterativo del radical A) importar 4 a lo menos, y de preferencia 5 a lo menos, además de que el número total de los átomos de carbono presentes en el radical en los radicales de hidrocarburo alternantes debe importar 50 a lo menos, en cantidad de 0,01 a 0,2 moles (y preferentemente de 0,03 a 0,15 moles) por 1 equivalente de grupos de epóxido del compuesto poliepóxido 1).
- 5.
- 10.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por comprender un compuesto poliepóxido que, en el endurecimiento con el anhídrido carboxílico 2) solo, da una materia de moldeo endurecida que tiene una resistencia mecánica de la forma en caliente, según Martens DIN 53 458, de 90° C a lo menos, y preferentemente de 140° C a lo menos.
- 20.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por comprender un compuesto poliepóxido cicloalifático o heterocíclico.



4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por comprender, en concepto de compuesto poliepóxido, un diepóxido de la fórmula



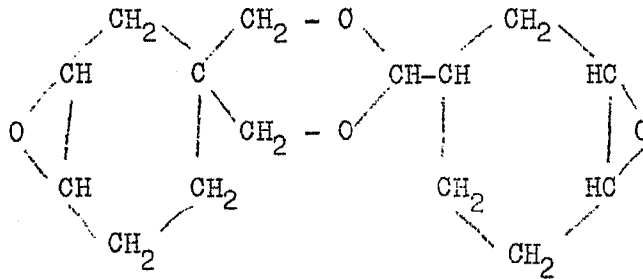
10. o de la fórmula



5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por comprender, en concepto de compuesto poliepóxido, un diepóxido de la fórmula



5.



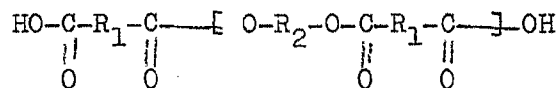
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por comprender, en concepto de compuesto poliepóxido, isocianuro de triglicídilo.

10.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por comprender, en concepto de compuesto poliepóxido, N,N'-diglicil-5,5-dimetilhidantoína.

15.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por comprender poliésteres ácidos de la fórmula



donde

20.

R₁ y R₂ significan cadenas alquilénicas o alquenílicas, ramificadas o no ramificadas, y cada uno de los dos radicales R₁ y R₂ debe contener

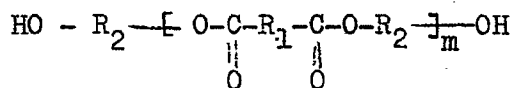


a lo menos tantos átomos de carbono que la suma de los átomos de carbono en R₁ y R₂ ascienda en conjunto a 8 a lo menos; mientras que el número

- 5. \underline{m} se elige tal que el producto de \underline{m} y la suma (átomos de carbono en R₁ + átomos de carbono en R₂) importe 50 a lo menos.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por comprender poliésteres con grupos hidroxílicos, de la fórmula

10.



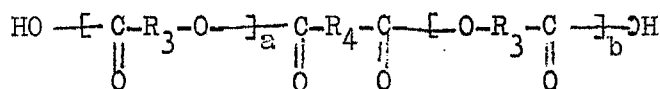
donde

los símbolos

- 15. R₁, R₂ y \underline{m} tienen el mismo significado que en la reivindicación 8.

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

20.





donde

R₃ significa una cadena alquilénica con 5 átomos de carbono a lo menos;

R₄ representa un radical hidrocarburo alifático; y las cifras

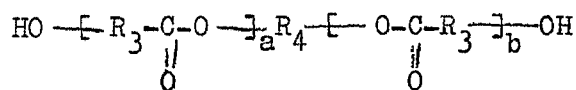
5.

a y b se eligen tales que el producto de (a + b) y la suma (átomos de carbono en R₃) importe 50 a lo menos.

11. Procedimiento según las reivindicaciones

10.

1 a 7, caracterizada por comprender poliésteres con grupos hidroxílicos, de la fórmula



donde

15.

R₃, R₄, a y b tienen el mismo significado que en la reivindicación 10.

12. Procedimiento según las reivindicaciones

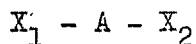
20.

1 a 11, caracterizado por comprender un anhídrido policarboxílico que, en la reacción con el compuesto poliepóxido 1) solo, da una materia de moldeo endurecida que tiene una resistencia mecánica de la forma en caliente, según Martens DIN 53 458, de 90° C a lo menos, y preferentemente de 140° C a lo menos.



13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por comprender un anhídrido policarboxílico cicloalifático.

5. 14. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la preparación de cuerpos moldeados, con inclusión de estructuras superficiales, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí, con moldeo en caliente:
- 1) un compuesto poliepóxido,
 - 2) un anhídrido policarboxílico en cantidad de 0,5 a 1,2 equivalentes de grupos de anhídrido por 1 equivalente de grupos de epóxido del compuesto poliepóxido 1) y
 - 3) un poliéster de cadena larga, de la fórmula
- 10.



15. donde

X_1 y X_2 significan cada uno un grupo carboxílico o un grupo hidroxílico,

mientras que

20. A significa un radical de poliéster en el que alternan cadenas alquilénicas y/o alquenilénicas, ramificadas o no ramificadas, con grupos de éster carboxílico, debiendo el cociente Z/Q (donde Z es el número de los átomos de carbono presentes en los radicales de hidro-

- carburo en el elemento estructural reiterativo del radical A, mientras que Q es el número de los puentes de oxígeno presentes en el elemento estructural reiterativo del radical A) importar 4 a lo menos, y de preferencia 5 a lo menos, además de que el número total de los átomos de carbono presentes en el radical A en los radicales de hidrocarburo alternantes debe importar 50 a lo menos,
5. en cantidad de 0,01 a 0,2 moles (y preferentemente de 0,03 a 0,15 moles) por 1 equivalente de grupos de epóxido del compuesto poliepóxido.
- 10.

15. Procedimiento para preparar mezclas de resina epóxida flexibilizadas y termoendurecibles.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 53 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 de Abril de 1968

p.a.

JAIME ISERN

18/4



firmado por el autor