

352881

Case 6163/E



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ADUCTOS
PROVISTOS DE GRUPOS DE EPÓXIDO", a favor de la
firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se sabe que los compuestos poliepóxicos 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 endurecidos con flexión en
- 5.
- 10.

**POOR
QUALITY**



- parte mucho más alta. No obstante, 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 húmeda, los cuerpos de moldeo absorben rápidamente, ya a la temperatura ambiente, grandes cantidades de agua, con lo cual se empeoran asimismo las propiedades eléctricas; hasta las materias de moldeo de muy buena flexibilidad todavía a la temperatura ambiente, presentan muy rápidamente, a 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.
- 5.
- 10.
- 15.

- Ahora se ha descubierto que mediante la prolongación previa de compuestos poliepoxídicos, y en particular de ciertos poliepóxidos cicloalifáticos y heterocíclicos, con poliésteres ácidos especialmente estructurados, en determinadas proporciones cuantitativas estequiométricas, se llega a nuevas resinas epóxicas endurecibles y flexibilizadas, las cuales, por endurecimiento con endurecedores usuales para las resinas epóxicas (como anhídridos de ácido carboxílico, ácidos policarboxílicos, poliaminas o catalizadores del endurecimiento), pueden
- 20.
- 25.



- convertirse en cuerpos moldeados flexibles y resistentes al impacto, que sorprendentemente no presentan, o presentan en grado muy disminuido, las desventajas mencionadas antes de los cuerpos moldeados flexibles que se conocían hasta ahora; en particular, las propiedades mecánicas de los nuevos cuerpos moldeados son en alto grado independientes de la temperatura. Esto inaugura para la aplicación técnica de estas nuevas resinas epoxidas flexibilizadas perspectivas completamente nuevas, sobre todo en el sector de las resinas para coladas, las resinas de impregnación, las resinas de laminación, los aglutinantes y las masas para prensa.
- 5.
- 10.

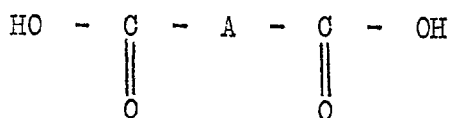
- Los poliésteres ácidos empleados para la prolongación previa de los compuestos poliepoxídicos deben satisfacer condiciones estructurales muy determinadas. Deben estar constituidos por cadenas de alquilenos o alquilenilos, ramificados o no ramificados, que alternen con grupos de éster de ácido carboxílico. Además, el cociente Z/Q (donde Z significa el número de átomos de carbono en las cadenas principales y secundarias del radical alquilénico o alquencilénico en el elemento estructural, o sea de la agrupación química reiterativa más pequeña 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
- 15.
- 20.
- 25.



...
cuestión la suma total de los átomos de carbono presentes en las cadenas alquilénicas y/o alquenílicas debe importar 50 a lo menos. Como grupos terminales, el poliéster debe contener grupos carboxílicos.

5. Además, para la prolongación previa deben introducirse, por 1 equivalente de grupos epoxídicos del compuesto poliepoxídico, de 0,02 a 0,5, a lo sumo, equivalentes de grupos carboxílicos del poliéster ácido. Los mejores resultados se logran con el empleo de 0,06 a 0,3, a lo sumo, equivalentes de grupos carboxílicos del poliéster ácido.
- 10.

- Objeto de este invento son por lo tanto nuevos aductos, provistos de grupos epoxídicos, a base de compuestos poliepoxídicos y poliésteres ácidos, los cuales se obtienen haciendo reaccionar en caliente, con formación de aducto, ácidos dicarboxílicos de cadena larga, de la fórmula
- 15.



(I)

donde

20. A significa un radical de poliéster en el que alternan cadenas alquilénicas y/o alquenílicas, ramificadas o no ramificadas, con grupos de és-

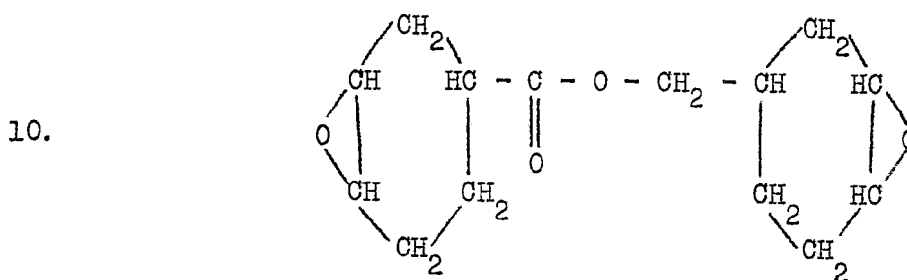


- ter carboxílico, debiendo el cociente Z/Q (donde Z es el número de los átomos de carbono presentes en los radicales de hidrocarburo en el elemento estructural reiterativo del radical
5. A, mientras que Q es el número de los puentes de oxígeno presentes en el elemento estructural reiterativo del radical 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
10. de hidrocarburo alternantes debe importar 50 a lo menos,
- con compuestos poliepoxídicos, y de preferencia con aquellos que, después del endurecimiento con anhídridos policarboxílicos solos, presentan una resistencia mecánica
15. de la forma en caliente, según Martens DIN 53 458, de 90° C a lo menos, introduciendo, por 1 equivalente de grupos epoxídicos, de 0,02 a 0,5, y preferentemente de 0,06 a 0,3, equivalentes de grupos carboxílicos.
20. Los compuestos poliepoxídicos especialmente aptos para la preparación de los nuevos aductos provistos de grupos epoxídicos y que en el endurecimiento exclusivo con anhídridos policarboxílicos (como el anhídrido de ácido ftálico o el anhídrido hexahidroftálico) dan cuerpos mol-
25. deados endurecidos que tienen una resistencia mecánica de la forma en caliente, según Martens DIN 53 458, de 90° C

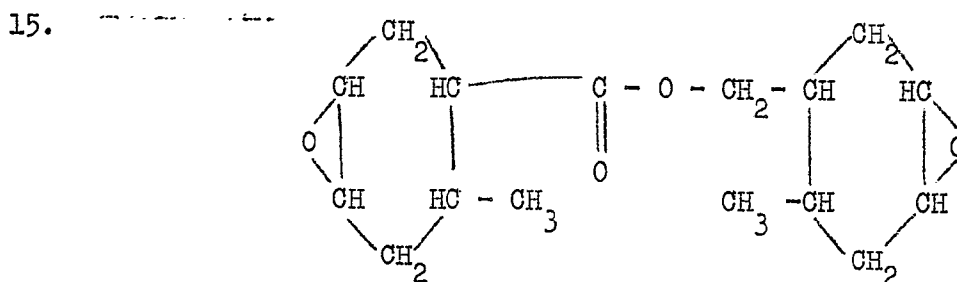


a lo menos, y preferentemente de 140° C a lo menos, son en primer término determinados tipos de compuestos epoxídicos cicloalifáticos y además ciertos compuestos epoxídicos heterocíclicos.

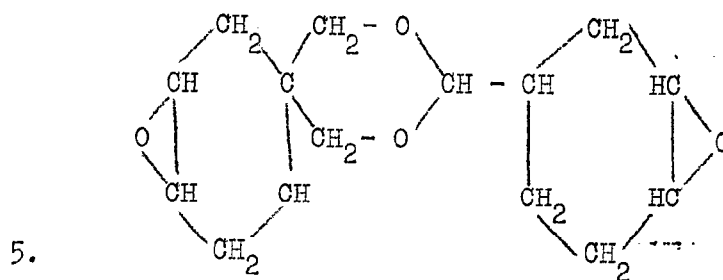
5. Entre los compuestos epoxídicos cicloalifáticos particularmente aptos cabe señalar, por ejemplo, los de las fórmula



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



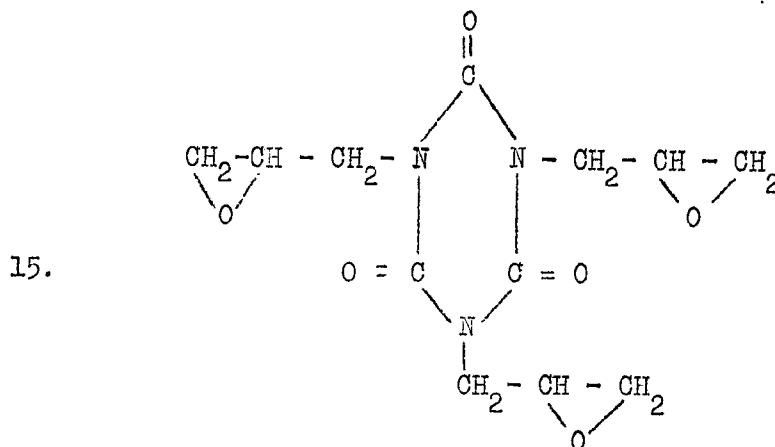
20. (= carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3',4'-epoxi-6'-metilciclohexano)



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

Entre los compuestos epóxidos heterocíclicos es-
pecialmente aptos cabe citar el isocianurato de trigli-
cidilo de la fórmula

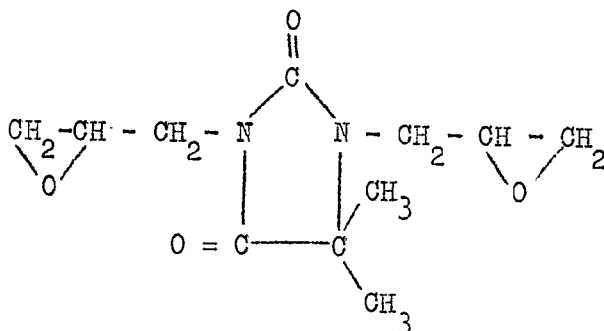
10.



así como la N,N'-diglicidil-dimetilhidantoína de la fór-
mula



5,



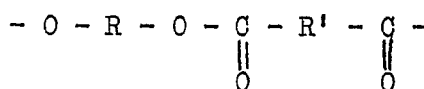
También pueden emplearse mezclas de estos compuestos epóxidos cicloalifáticos y/o heterocíclicos.

10. No obstante, también pueden emplearse para la preparación de los aductos de este invento otras clases conocidas de compuestos epóxidos; por ejemplo, éteres poliglicidílicos de polifenoles, como el bis(p-hidroxifenil) dimetilmetano (bisfenol A), la resorcina, novolacas de fenol o novolacas de cresol; y ésteres poliglicidílicos
15. de ácidos policarboxílicos, como el ácido ftálico o el ácido hexahidroftálico. Sin embargo, las ventajas propiedades mecánicas de las materias de moldeo preparadas con los aductos en cuestión son por lo general menos marcadas que cuando se emplean los aductos a base de los com-
20. puestos poliepoxídicos cicloalifáticos o heterocíclicos citados antes.

Los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (I) empleados para la preparación de los nuevos aductos de este invento son poliésteres ácidos con dos grupos carboxílicos termi-



- nales, como los que se obtienen por policondensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dioles alifáticos; 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 reiterativa mínima de la cadena, está constituido por ambos sillares fundamentales, el del ácido dicarboxílico y el del dialcohol, ligados entre sí por un enlace de éster y tiene la fórmula
- 5.
- 10.



donde

- R significa el radical hidrocarburo del diol y
15. 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 adipico y etilenglicol en el que la suma de los átomos de carbono del ácido dicarboxíli-
- 20.
- 25.



co menos 2 y del diol (= 6) dividida por los puentes de oxígeno (= 2) sea 3, es por lo tanto impropio para los fines del invento. Como norma, uno a lo menos de los dos sillares fundamentales deberían contener a lo menos 4 átomos de carbono en el radical hidrocarburo.

5.

Además, la proporción molar, para la policondensación, entre el ácido dicarboxílico alifático y el diálcohol alifático 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 menos en el radical hidrocarburo que pueden servir preferentemente para la estructuración de dichos poliésteres ácidos cabe señalar:

10.

15.

el ácido adípico,
el ácido pimélico,
el ácido suberínico,
el ácido acelaico,

20.

el ácido sebácico,
el ácido nonandicarboxílico,
el ácido decandicarboxílico,
el ácido undecandicarboxílico,
el ácido dodecandicarboxílico,

25.

el ácido alil-succínico,
el ácido dodecil-succínico y



el ácido dodecenil-succínico.

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 señalar:

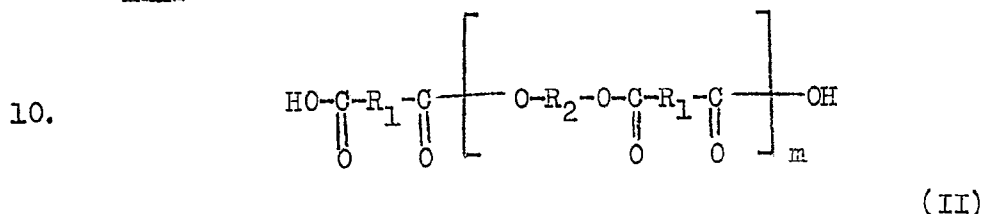
5. el 1,4-butandiol,
el 1,5-pentandiol,
el neopentilglicol,
el 1,6-hexandiol,
10. el 1,7-heptandiol,
el 1,8-octandiol,
el 1,9-nonandiol,
el 1,10-decandiol,
el 1,11-undecandiol,
15. el 1,12-dodecandiol,
el 1,6-dihidroxi-2,2,4-trimetil-hexano y
el 1,6-dihidroxi-2,4,4-trimetil-hexano.

20. Cuando para la síntesis del poliéster ácido se emplea un ácido dicarboxílico más alto, como el ácido adipico o el ácido sebácico, puede emplearse también un diol alifático más bajo, como por ejemplo el etilenglicol o el 1,3-propanol. 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.

Los poliésteres ácidos que se emplean con preferencia corresponden por lo tanto, en general, a la fórmula



donde

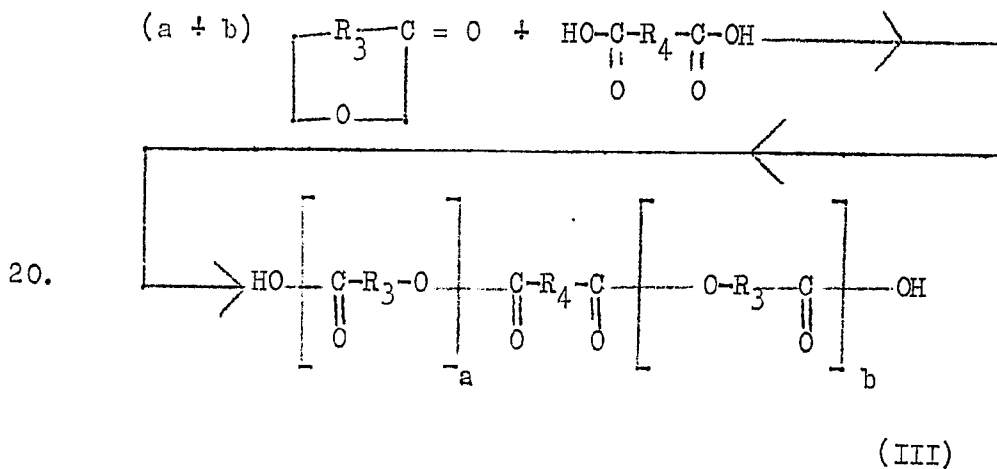
15. R_1 y R_2 significan cadenas alquilénicas o alquenilénicas, ramificadas o no ramificadas, y cada uno de los radicales R_1 y R_2 deben contener a lo menos tantos átomos de carbono que la suma de los átomos de carbono en R_1 y R_2 ascienda en conjunto a 8 por lo menos; mientras que el número
20. m se elige tal que el producto de m y la suma (átomos de carbono en R_1 + átomos de carbono en R_2) importe 50 a lo menos.

Sin embargo, pueden emplearse también poliésteres



- terres ácidos 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 asimismo poliésteres ácidos por condensación de mezclas de diversos ácidos dicarboxílicos 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 en la cadena del poliéster.
- 5.
- 10.

- Para los fines del invento son aptos además los poliésteres ácidos obtenibles por adición de (a + b) moles de una lactona de 1 mol de un ácido dicarboxílico alifático, según la ecuación reaccional
- 15.



donde



R_3 significa una cadena alquilénica 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

5.

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.

10. En esta clase de compuestos, el sillar fundamental 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 resulta 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.

15.

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

20.

La preparación de los aductos se efectúa por lo general mediante simple fusión conjunta del compuesto poliepoxídico con el poliéster ácido de la fórmula (I), en las proporciones cuantitativas estequiométricas que



se han prescrito. Para ello se actúa normalmente en el intervalo de temperatura de 100° a 200° C, y preferentemente de 130° a 180° C.

- Los aductos provistos de grupos epoxídicos a que se refiere este invento reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos poliepoxídicos. De consiguiente, se pueden reticular por adición de endurecedores de este tipo, de manera análoga a la de otros compuestos epoxídicos polifuncionales. En calidad de tales endurecedores conocidos entran en cuenta, por ejemplo, las poliamidas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas, los anhídridos policarboxílicos alifáticos, hidroaromáticos y aromáticos y asimismo los catalizadores del endurecimiento, como las aminas terciarias o los complejos de trifluoruro de boro. Se emplean con preferencia los agentes endurecedores que en la reacción con el poliepóxido solo empleado para la preparación de los aductos (es decir, no flexibilizado) dan materias moldeadas, endurecidas, con 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,

- De esta índole de endurecedores empleados preferentemente son, por ejemplo, los anhídridos policarboxílicos cicloalifáticos, como el anhídrido de ácido tetrahidroftálico, el anhídrido de ácido hexahidroftálico, el anhídrido



de ácido metilhexahidroftálico, el anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, el anhídrido de ácido metilendometilen-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilindic) y el aducto de Diels-Alder a base de 2 moles de anhídrido maleico y 1 mol de 1,4-bis(ciclopentadienil)-2-butenos; o ciertos anhídridos policarboxílicos aromáticos como el anhídrido de ácido trimelítico o el dianhídrido de ácido piromelítico.

En ocasiones, para el endurecimiento de los anhídridos pueden emplearse al mismo tiempo aceleradores, como aminas terciarias (por ejemplo, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol) o alcoholatos de metal alcalino (por ejemplo, metilato sódico o hexilato sódico). En el endurecimiento de los aductos, provistos de grupos epoxídicos, con anhídridos carboxílicos según este invento, se emplean de conveniencia, por 1 equivalente-gramo de grupos epoxídicos, 0,5 a 1,2 equivalentes-gramo de grupos anhídridos.

Para el endurecimiento de aductos que se hayan preparado por reacción de 1 equivalente de grupos epoxídicos del diepóxido con más de 0,3, y a lo sumo 0,5, equivalentes de grupos carboxílicos del poliéster ácido es por lo general ventajoso agregar a la mezcla endurecible una porción de un compuesto poliepoxídico no flexibilizado; este último puede ser idéntico al poliepóxido en-



- pleado como materia partida para la preparación del aducto. La cantidad añadida de poliepóxido no flexibilizado debería medirse por lo general de manera que para la mezcla endurecible el cociente M/N [donde M significa el contenido de grupos carboxílicos, en equivalentes/kg, del poliéster, ácido utilizado para la formación del aducto, mientras que N significa la suma de (contenido de grupos epoxídicos, en equivalentes/kg, del poliepóxido utilizado para la formación del aducto) + (contenido de grupos epoxídicos del poliepóxido no flexibilizado que se añade ulteriormente al aducto)] no fuera mayor de 0,3 ni menor de 0,02.
- 5.
- 10.

- 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 moldeado, como por ejemplo cuerpos de fundición, cuerpos prensados o cuerpos laminados, o bien en estructuras superficiales, como películas de barniz o adherencias.
- 15.

- Objeto de este invento son por lo tanto también mezclas endurecibles aptas para la preparación de cuerpos moldeados, con inclusión de estructuras superficiales, y que contienen los aductos de este invento, provistos de grupos epoxídicos, eventualmente junto con un poliepóxido no flexibilizado, así como endurecedor para resinas epoxi-
- 20.
- 25.



das (por ejemplo, una poliamina o un anhídrido policarbo-
xílico).

5. Los aductos de este invento, o respectivamente sus mezclas con otros compuestos poliepoxídicos y/o endurecedores, pueden además tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, materias ignífugas y desmoldeadores.

10. En calidad de agentes de relleno y de refuerzo pueden emplearse, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de boro, fibras de carbono, mica, polvo de cuarzo, hidrato de trióxido de aluminio, yeso, caolín calcinado o polvo metálico (como el polvo de aluminio).

15. Las mezclas endurecibles, sin relleno o con relleno, pueden servir especialmente de resinas de laminación, resinas de inmersión, resinas de impregnación, resinas para colada o masas de embutición y aislamiento para la electrotécnica. Pueden además emplearse con buen resultado para todos los otros campos técnicos en los que se utilizan las resinas epóxicas usuales, por ejemplo como aglutinantes, adhesivos, pinturas, barnices, 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; las 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.

- Para la preparación de los aductos provistos de grupos epoxídicos que se describe en los ejemplos, se emplearon los poliésteres ácidos siguientes:
- 20.

1. Preparación del poliéster A

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

5. 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).

2. Preparación del poliéster B

10. 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
15. 17 mm de Hg y 236° C, durante una hora. El producto de la reacción resultó blanco y con un punto de fusión de 44° C. El peso de equivalentes de ácido carboxílico fue de
20. 1150 g (en teoría = 1213 g).

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 (co-



- rrespondiente a una relación molar de 4:3) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 4 horas, a 223° 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 224° C, durante una hora. El producto de la reacción resultó blanco y con un punto de fusión de 48° C. Peso de equivalentes de ácido = 412 g (en teoría = 413 g).
- 5.
10. 4. Preparación del poliéster D
- 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 calentó la mezcla a 230° C mientras se iba destilando continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos vestigios del agua de condensación se destilaron por tratamiento en vacío (15 mm de Hg) a 230° C. El producto de reacción D presentó una equivalencia de ácido de 690 g (en teoría = 670 g).
- 15.
20. 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 des-



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

6. Preparación del poliéster F

Se calentaron a 148° C, bajo atmósfera 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 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°. El peso de equivalentes de ácido ascendió a 809 g (en teoría = 1429 g).

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-butandiol (correspondiente a una relación molar de 11:10) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 5½ horas 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 un punto de fusión de 55° C. El peso de equivalentes de ácido ascendió a 198 g (en teoría = 1494 g).

5.

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).

10.

15.

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

20.



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).

5. 10. Preparación del poliéster A

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).

15.

11. Preparación del poliéster L

Se calentaron a 178° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 266 g de anhídrido dodecenilsuccínico y 118 g de 1,6-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 peso de

20.



equivalentes de ácido de 2205 g (en teoría = 1965 g).

12. Preparación del poliéster M

5. Se calentaron a 145° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 759 g de ácido 1,10-decandicarboxílico y 606 g de 1,12-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 a 205° y 18 mm de Hg, durante 1 1/4 horas. El poliéster ácido obtenido resultó cristalino y tenía un peso de 10. equivalente de ácido de 1745 g (en teoría = 2095 g).

13. Preparación del poliéster N

15. Se calentaron a 149° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 804 g de ácido adípico y 310 g de etilenglicol (correspondiente a una relación molar de 11:10) y, con agitación lenta, se prosiguió el calentamiento durante 4 horas, a 208° C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos vestigios del 20. agua de condensación se eliminaron a 9 mm de Hg y 210° C, durante una hora. El poliéster ácido obtenido resultó blanco y cristalino y tenía un peso de equivalentes de ácido de 597 g (en teoría = 933 g).



14. Preparación del poliéster O

Se calentaron a 145° C, bajo atmósfera de nitrógeno, 730 g de ácido adípico y 300 g de 1,4-butandiol (correspondiente a una relación molar de 3:2) y, agitando, se prosiguió el calentamiento durante 3 horas, a 210° C, mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Los últimos vestigios del agua de condensación se eliminaron a 210° C y 8 mm de Hg, durante una hora. El poliéster ácido obtenido resulto blanco y cristalino (punto de fusión, 30° C) y tenía un peso de equivalentes de ácido de 260 g (en teoría = 278 g).

15. Preparación del poliéster P

Se calentaron 400 g de épsilon-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 constantemente. A continuación, el poliéster ácido así formado se calentó durante una hora todavía, en vacío (10 mm de Hg) y a 165° C. El peso de equivalentes de ácido fué de 1430 (en teoría = 1555 g).

16. Preparación del poliéster Q

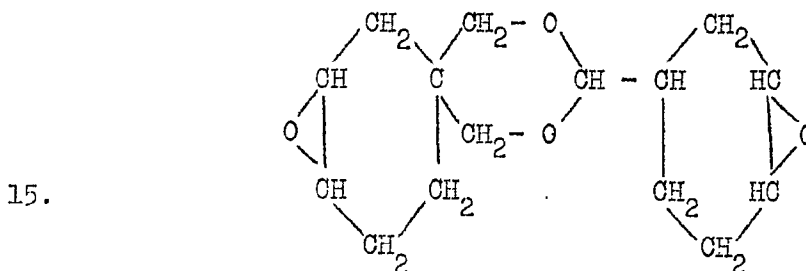
Se calentaron 500 g de épsilon-caprolactona y 34 g



- de ácido sebáico (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, el poliéster ácido así formado se calentó durante 2 horas todavía, en vacío (10 mm de Hg) y a 165° C. El peso de equivalentes de ácido fue de 1550 g (en teoría = 1500 g).
- 5.

Ejemplo 1

- Se calentaron a 140° C, durante 2 horas, 1000 g del compuesto diepóxido cicloalifático, líquido a la temperatura ambiente, de la fórmula
- 10.



- (= 3,4-epoxihexahidrobenzal-3',4'-epoxiciclohexan-1',1'-dimetanol) y con un contenido de epóxido de 6,2 equivalentes epóxidos por kg, con 1000 g del poliéster I. El aducto I obtenido tuvo un peso de equivalentes de epóxido de
- 20.
- 375 g.



Endurecimiento:

- Se mezclaron 375 g del aducto I, a 100° C, con 160 g de anhídrido de metilnadic (= anhídrido metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico; correspondiente a 0,9 moles de anhídrido por 1 equivalente de grupos de epóxido) y 11,25 g de una solución al 6 % del alcoholato sódico de 3-hidroxi metil-2,4-dihidroxipentano (que en lo que sigue se designa abreviadamente como "hexilato sódico") en 3-hidroxi metil-2,4-dihidroxipentano (que en lo que sigue se designa abreviadamente como "hexantriol") y, después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en moldeo de aluminio calentados previamente, con lo que se formaron, para la determinación de la resistencia a la flexión, la flexión, la resistencia al impacto y la absorción de agua, placas 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, de 1 mm de espesor. Las probetas para la determinación del módulo de torsión y para el ensayo de la flexión y de la flexión por impacto se elaboraron a partir de las placas, mientras que para el ensayo de tracción se prepararon directamente las probetas respectivas según DIN 16 946 y respectivamente DIN 53 455, forma de muestra 2 (4 mm) o VSM 77 101, fig. 2 (varilla de ensayo de 4 mm de espesor). Después de tratamiento térmico a 150° C durante 16 horas, se midieron



en las probetas las propiedades siguientes:

	Tensión límite de flexión		
	según VSM 77 103	=	6,5 kg/mm ²
	Flexión		
5.	según VSM 77 103	=	→ 20 mm
	Resistencia a la tracción		
	según VSM 77 101	=	4,6 kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura		
	según VSM 77 101	=	8,4 %
10.	Absorción de agua al cabo de		
	24 horas a 20° C	=	0,23 %
	Módulo de torsión G		
	según DIN 53 445	a 20° C =	5,5 x 10 ⁹ dinas/cm ²
		a 80° C =	2,7 x 10 ⁹ dinas/cm ²
		a 140° C =	4,3 x 10 ⁸ dinas/cm ²
15.	tg δ (50 Hz) : índice 2 %	=	116° C
	tg δ (50 Hz) : índice 3 %	a	130° C

20. Empleando 0,9 moles de un aducto de Diels-Alder a base de 1 mol de 1,4-bis (ciclopentadienil)-buteno-2 y 2 moles de anhídrido maleico en lugar de 0,9 moles de anhídrido de metilnadic y con la misma elaboración que en el ejemplo de endurecimiento anterior, se midieron las propiedades siguientes:



	Tensión límite de flexión				
	según VSM 77 103	=	5,0	kg/mm ²	
	Flexión				
	según VSM 77 103	=	> 18	mm	
5.	Resistencia a la tracción				
	según VSM 77 101	=	3,4	kg/mm ²	
	Alargamiento a la rotura				
	según VSM 77 101	=	6	%	
	Absorción de agua en 24				
10.	horas a 20° C	=	0,32	%	
	Módulo de torsión G				
	según DIN 53 445	a 20° C	=	4,6 x 10 ⁹	dinas/cm ²
		a 80° C	=	2,5 x 10 ⁹	dinas/cm ²
		a 140° C	=	1,2 x 10 ⁹	dinas/cm ²
15.		a 180° C	=	0,5 x 10 ⁸	dinas/cm ²

Ejemplo 2

Se fundieron conjuntamente a 200° C 50 g de isocianurato de triglicidilo, con un contenido de epóxido de 9,84 equivalentes epoxídicos por kg, 50 g de N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína, con un contenido de epóxido de 7,2 equivalentes epoxídicos por kg, y 20 g del poliéster C. Después de formarse una mezcla homogénea, se la enfrió a 170° C y se la dejó durante una hora a esta temperatura. El aducto II obtenido era viscoso a la temperatura



ambiente y no cristalizó ni aún después de 100 días de almacenamiento. Tenía un peso de equivalentes de epóxido de 149 g.

Endurecimiento:

5. Se calentaron a 90° C 100 g del aducto II con 97 g de anhídrido hexahidroftálico, se mezcló bien y, después de eliminar las burbujas de aire por medio de un breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de aluminio (como los del Ejemplo 1) previamente calentados.
10. Después de un tratamiento térmico a 140° C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos colados las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión		
	según VSM 77 103	=	14,6 kg/mm ²
15.	Flexión		
	según VSM 77 103	=	10,5 mm
	Resistencia a la flexión por impacto		
	según VSM 77 105	=	13,3 cmkg/cm ²
	Absorción de agua	=	0,45 %
20.	Factor de pérdida dieléctrica		
	tg δ (50 Hz) : índice 1 %	a	115° C
	tg δ (50 Hz) : índice 3 %	a	147° C

Para comparación, se preparó de manera análoga



a la anterior una mezcla endurecible flexibilizada, para lo cual se fundieron a 90° C 50 g de isocianurato de triglicidilo, 50 g de N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína, 97 g de anhídrido hexahidroftálico y 20 g de polipropilenglicol de peso molecular medio 425.

Los cuerpos de colada, preparados del mismo modo que antes, presentaron las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión		
	según VSM 77 103	=	11,1 kg/mm ²
10.	Resistencia a la flexión por impacto		
	según VSM 77 105	=	6,6 cmkg/cm ²
	Absorción de agua (4 días a 20° C)=		1,1 %
	Factor de pérdida dieléctrica		
	tg δ (50 Hz) : índice 1 %	a	18° C
15.	tg δ (50 Hz) : índice 3%	a	45° C

Ejemplo 3

Se fundieron conjuntamente, a 200° C, 500 g de isocianurato de triglicidilo, con un contenido de epóxido de 9,84 equivalentes epoxídicos por kg, 500 g de N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína, con un contenido de epóxido de 7,2 equivalentes epoxídicos por kg, y 500 g del poliéster A e inmediatamente que se formó una solución homogénea se enfrió ésta hasta 180° C. Luego se dejó la mez-



cla a esta temperatura durante una hora. El aducto III resultó cristalino a la temperatura ambiente. Tenía un peso de equivalentes de epóxido de 182 g.

Endurecimiento.

- 5. Se calentaron a 100° C 200 g del aducto III con 113 g de anhídrico hexahidroftálico, se mezcló bien y se eliminaron las burbujas de aire por medio de tratamiento en vacío. Se coló la mezcla en moldes de aluminio calentados previamente, procediendo según el Ejemplo 1, y
- 10. después de un tratamiento térmico a 140° C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos colados las propiedades siguientes:

- Tensión Límite de flexión según VSM = 4 kg/mm²
- 15. Flexión según VSM = > 20 mm
- Resistencia a la flexión por impacto según VSM = > 25 cmkg/cm²
- Absorción de agua, 4 días a 20° C = 0,85 %
- 20. Resistencia a la tracción según VSM = 2,7 kg/mm²
- Módulo de torsión G según DIN a



a + 20° C	=	0,52 x 10 ¹⁰ dinas/cm ²
a + 20° C	=	0,77 x 10 ¹⁰ dinas/cm ²
a ±100° C	=	0,20 x 10 ¹⁰ dinas/cm ²

Ejemplo 4

5, Se calentaron a 140° C, durante 2 horas, 1000 g. del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, con un contenido de epóxido de 6,2 equivalentes epoxidicos por kg, y 1000 g del poliéster A. El aducto IV tuvo un peso de equivalentes de epóxido de 373 g.

10. Endurecimiento:

Se calentaron a 90° C 200 g del aducto IV con 95 g de anhídrido hexahidroftálico (correspondiente a 1,15 equivalentes de anhídrido por 1 equivalente de grupos de epóxido) y 3 g de una solución al 6 % de hexilato sódico en hexantriol, se mezcló bien y después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después de 16 horas de endurecimiento a 150° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

20. Tensión límite de flexión	
según VSM	= 4,0 kg/mm ²
Flexión	
según VSM	= > 20 mm



	Resistencia a la flexión por impacto		
	según VSM	=	> 25 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción		
	según VSM	=	4,0 kg/mm ²
5.	Alargamiento en la rotura		
	según VSM	=	10 %
	Módulo de torsión G		
	según DIN		
	a 20° C	=	4,6 x 10 ⁹ dinas/cm ²
10.	a 80° C	=	2,7 x 10 ⁹ dinas/cm ²
	a 140° C	=	1,4 x 10 ⁹ dinas/cm ²
	Factor de pérdida dieléctrica		
	tg δ (50 Hz) : índice 2% a 86° C		
	tg δ (50 Hz) : índice 3% a 96° C		

15. Para comparación, se preparó un aducto V que no correspondía a los criterios del invento; para ello se calentaron a 140° C durante 2 horas 161 g de la resina epóxida cicloalifática empleada antes (3,4-epoxihexahidrobenzal-3',4'-epoxiciclohexan-1',1'-dimetanol) junto con 104 g del poliéster O (la suma total de los átomos de carbono presentes en los radicales hidrocarburos de la molécula asciende en este poliéster solamente a 20 por término medio), lo que corresponde a 0,4 equivalentes de grupos carboxílicos por 1 equivalente de grupos hidroxílicos.
- 20.



- A los 265 g del aducto V que así se obtuvieron se añadieron a continuación, en calidad de agente de endurecimiento, 77 g de anhídrido hexahidroftálico (lo que corresponde a 0,5 moles de anhídrido por 1 equivalente de grupos de epóxido del diepóxido cicloalifático utilizado para la formación del aducto). Después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló la mezcla en los moldes previamente calentados. Con el endurecimiento a 150° C durante 16 horas, los cuerpos moldeados resultaron blandos y de elasticidad viscosa. El módulo de torsión fue ya a la temperatura ambiente inferior a 1×10^8 dinas/cm². El aducto V no manifiesta pues en el endurecimiento las propiedades técnicas avanzadas de los aductos según el invento.
- 5.
- 10.

15.

Ejemplo 5

- Procedimiento tal como se ha descrito en el Ejemplo 4, se prepararon los aductos según el invento VI a XV, para lo cual se calentaron a 140° C durante 2 horas 100 g de cada uno de los poliésteres A, B y E a M con 100 g cada vez del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1 (3,4-epoxihexahidrobencal-3',4'-epoxiciclohexan-1',1'-dimetanol), que tiene un contenido de epóxido de 6,2 equivalentes epoxídicos por kg.
- 20.

Para comparar, se preparó además un aducto XVI, que



no corresponde a los criterios del invento, para lo cual se calentaron a 140° C durante 2 horas 100 g del diepóxido cicloalifático empleado antes con 100 g del poliéster N (el cociente Q/Z importa en este poliéster 3,0 solamente).

5.

Después de averiguar los pesos de equivalencia de epóxido para los aductos V a XVI así preparados, se prepararon mezclas endurecibles (muestras 1 a 11) mezclando cada vez 1 equivalente de epóxido del aducto con 0,9

10.

equivalentes de anhídrido hexahidroftálico, como endurecedor. Además se añadió a cada muestra, en concepto de acelerador, 2% (calculado respecto al peso de la muestra) de una solución metanólica de metilato sódico (al 6 %). Se

15.

calentaron a 100° C las mezclas endurecibles, se las exoneró de las burbujas de aire por medio de breve tratamiento en vacío y se las coló de la misma manera que en el Ejemplo 1 en moldes previamente calentados a 120° C y que se habían tratado con desmoldeadores de silicona.

20.

En la tabla I que sigue se exponen las propiedades de los cuerpos colados obtenidos con las muestras 1 a 11:



Table I } 8

Muestra Nr	Aduc- to	Peso de equiva- lentes de epóxido	Poliés- ter emplea- do	Q/Z	Átomos de carbono en los radica- les hidro- carburos de poliés- ter	Ensayo de trac- ción Resisten- cia, en alarga- miento en la ro- tura, %	Módulo de torsión G a 20°C, 1010 dinas/cm ²	G 20°C		tg índice 2 % 80	tg índice 3 % 80	
								G 80°C	G 140°C			
1	VI	373	A	7,4	152	3,3	8,2	0,70	1,9	3,5	92	107
2	VII	376	B	4,9	91	3,5	8,0	0,63	1,5	4,8	90	102
3	VIII	347	E	9,9	161	3,5	8,0	0,62	1,4	3,6	112	126
4	IX	403	F	7,1	85	-	-	0,60	2,7	38,0	93	109
5	X	379	G	6,1	94	-	-	0,60	2,5	8,6	102	114
6	XI	394	H	6,7	91	3,4	10	0,60	2,4	8,8	119	131
7	XII	375	I	6,7	107	4,5	8,9	0,85	1,8	8,2	124	136
8	XIII	392	K	4,0	72	4,6	9	0,67	2,4	10,0	87	98
9	XIV	371	L	11,5	72	2,6	6	0,46	2,4	5,7	140	150
10	XV	376	M	11,4	189	3,7	7	0,61	2,4	3,7	126	136
11	XVI	442	N	3,0	41	4,4	10	1,05	4,2	45,5	100	114

Tabla I

38

Muestra Nº	Aducto	Peso de equivalentes de epóxido	Poliéster empleado	Q/Z	Átomos de carbono en los radicales hidrocarburos de poliéster	Ensayo de tracción		Mc tc a lc di
						Resistencia, en kg/mm ²	Alargamiento en la rotura, %	
1	VI	373	A	7,4	152	3,3	8,2	
2	VII	376	B	4,9	91	3,5	8,0	
3	VIII	347	E	9,9	161	3,5	8,0	
4	IX	403	F	7,1	85	-	-	
5	X	379	G	6,1	94	-	-	
6	XI	394	H	6,7	91	3,4	10	
7	XII	375	I	6,7	107	4,5	8,9	
8	XIII	392	K	4,0	72	4,6	9	
9	XIV	371	L	11,5	72	2,6	6	
10	XV	376	M	11,4	189	3,7	7	
11	XVI	442	N	3,0	41	4,4	10	



Atomos de carbono en los radicales hidrocarburos de poliéster	Ensayo de tracción		Módulo de torsión G a 20°C, 10^{10} dinas/cm ²	G 20°C	G 20°C	tg indice 2 % 2C	tg indice 3 % 2C
	Resistencia, en kg/mm ²	Alargamiento en la rotura, %		G 80°C	G 140°C		
152	3,3	8,2	0,70	1,9	3,5	92	107
91	3,5	8,0	0,63	1,5	4,8	90	102
161	3,5	8,0	0,62	1,4	3,6	112	126
85	-	-	0,60	2,7	38,0	93	109
94	-	-	0,60	2,5	8,6	102	114
91	3,4	10	0,60	2,4	8,8	119	131
107	4,5	8,9	0,85	1,8	8,2	124	136
72	4,6	9	0,67	2,4	10,0	87	98
72	2,6	6	0,46	2,4	5,7	140	150
189	3,7	7	0,61	2,4	3,7	126	136
41	4,4	10	1,05	4,2	45,5	100	114



Observaciones respecto a la tabla I

- El módulo de torsión del sistema no flexibilizado resina-endurecedor, a base del diepóxido cicloalifático empleado para la formación del aducto y de los anhídridos dicarboxílicos (como el anhídrido-hexahidrotálico), importa, a 20° C, entre 1,1 y 1,3 x 10¹⁰ dinas/cm²
5. La muestra endurecida 11, que se preparó con el aducto XVI, no conforme a los criterios del invento, no muestra ningún decrecimiento de módulo de torsión a la temperatura ambiente, en contraste con las muestras endurecidas 1 a 10 conformes al invento. Por lo tanto, con el empleo del aducto XVI no se produce ningún efecto de flexibilización a la temperatura ambiente en el sentido del invento.

- Una magnitud característica importante es además el cociente $\frac{G_{20^\circ}}{G_{80^\circ}}$ o respectivamente $\frac{G_{20^\circ}}{G_{140^\circ}}$, que indica en cuanto decrece el módulo de torsión entre las temperaturas respectivas. Por causas termodinámicas, en cada sistema de resina se produce una pequeña disminución. Las resinas de este invento muestran por lo tanto una alteración mínima del módulo de torsión, la cual es hasta más de 100 veces más baja que con los flexibilizadores convencionales. En los sistemas flexibilizados de resina epóxida/endurecedor usuales en la técnica, por ejemplo los que son a base de un éter poliglicidílico de bisfenol A líquido
15. a la temperatura ambiente, de los corrientes en el comer-
- 20.
- 25.



- cio, de un anhídrido dicarboxílico (como el anhídrido hexahidroftálico) y de un polipropilenglicol de peso molecular 425 como flexibilizador, el cociente $G_{20^\circ}/G_{80^\circ}$ es, después del endurecimiento por ejemplo, de 200 aproximadamente, y el cociente $G_{20^\circ}/G_{140^\circ}$, de 240 aproximadamente. Por lo demás, también el módulo de torsión G a 20° de estos sistemas endurecidos (alrededor de $1,1 \times 10^{10}$ dinas/cm²) está inalterado en comparación con los sistemas flexibilizados de resina epóxida/endurecedor.
- 5.
10. Esta escasa variación del módulo de torsión en el intervalo entre 20 y 80 o respectivamente 140° C de los aductos de este invento demuestra la escasa variación de las propiedades físicas en esta gama de temperatura. Muy sorprendente y técnicamente interesante es este comportamiento para valores iniciales entre 3 y 7×10^9 dinas/cm².
- 15.

Ejemplo 6

- Se calentaron a 140° C, durante 2 horas, 750 g del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, que tiene un contenido de epóxido de 6,2 equivalentes epoxídicos por kg, con 750 g del poliéster L. El aducto XVII obtenido tuvo un peso de equivalentes de epóxido de 371 g.
- 20.



Endurecimiento:

Se calentaron a 100° C 200 g del aducto XVII con 86 g de anhídrido metilhexahidroftálico (correspondiente a 0,9 equivalentes de anhídrido por 1 equivalente de grupos de epóxido) y 6 g de una solución al 6% de hexilato sódico en hexantriol, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes. Al cabo de 16 horas de endurecimiento a 150° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

10. Resistencia a la flexión
según VSM = 6,5 kg/mm²
Flexión
según VSM = 14,1 mm
Resistencia a la flexión
por impacto
15. según VSM = > 25 cmkg/cm²
Resistencia a la tracción
según VSM = 4,3 kg/mm²
Alargamiento en la rotura = 6,5 %
Módulo de torsión G
20. según DIN
a 20° C = 6,3 x 10⁹dinas/cm²
a 80° C = 3,3 x 10⁹dinas/cm²
a 140° C = 2,3 x 10⁹dinas/cm²



Factor de pérdida dieléctrica

$\text{tg } \delta$ (50 Hz) : índice 2%	a	154° C
$\text{tg } \delta$ (50 Hz) : índice 3%	a	165° C.

5. Cuando en este ejemplo de endurecimiento se utilizaron, en lugar de 86 g (0,9 equivalentes) de anhídrido metilhexahidroftálico, 129 g (0,9 equivalentes) de anhídrido dodecenilsuccínico como endurecedor, elaborando y endureciendo igual que antes, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

10.	Resistencia a la flexión según VSM	=	6,0 kg/mm ²
	Flexión según VSM	=	14,2 mm
	Resistencia a la flexión por impacto		
15.	según VSM	=	6,7 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción según VSM	=	4,2 kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura según VSM	=	6,5 %
20.	Módulo de torsión G según DIN		
	a 20° C	=	6,2 x 10 ⁹ dinas/cm ²
	a 80° C	=	1,6 x 10 ⁹ dinas/cm ²
25.	a 140° C	=	0,8 x 10 ⁹ dinas/cm ²



Factor de pérdida dieléctrica

$\text{tg } \delta$ (50 Hz) : índice 2% a 113° C

$\text{tg } \delta$ (50 Hz) : índice 3% a 167° C

Ejemplo 7

5. Se calentaron a 140° C, durante 2 horas, 161 g del diepóxido cicloalifático empleado en el Ejemplo 1, con un contenido de epóxido de 6,2 equivalentes epoxídicos por kg, y 161 g del poliéster D. El aducto XVIII obtenido tuvo un peso de equivalentes de epóxido de 422, g.
10. Endurecimiento:
- Los 322 g del aducto XVIII preparado antes se mezclaron a 90° C, con 103 g de anhídrido hexahidrotálico y 3,2 g de una solución al 6 % de hexilato sódico en hexantriol. Después de breve tratamiento en vacío
15. para eliminar las burbujas de aire, se vertió la mezcla en los moldes calentados previamente y se prepararon: para determinar la resistencia a la flexión, la flexión, la resistencia a la flexión por impacto y la absorción de agua, placas de 135 x 135 x 4 mm; para medir el factor
20. de pérdida, placas iguales, pero con un espesor de 3 mm; y para el módulo de torsión, placas de 1 mm de espesor. Las probetas para determinar el módulo de torsión y para el ensayo de la flexión y de la flexión por impacto se



hicieron a partir de las placas, mientras que para el ensayo de tracción se prepararon directamente las respectivas probetas según DIN 16 946 y DIN 53 455, forma de muestra 2 (4 mm) o VSM 77 101, fig. 2 (varilla de ensayo de 4 mm de espesor). Al cabo de 16 horas de tratamiento térmico a 150° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

	Rensión límite de flexión		
	según VSM	=	5,7 kg/mm ²
10.	Flexión		
	según VSM	=	> 20 mm
	Resistencia a la flexión por impacto		
	según VSM	=	> 20 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción		
15.	según VSM	=	4,4 kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura		
	según VSM	=	11 %
	Absorción de agua durante 24 horas, a 20° C	=	0,29 %
20.	Factor de pérdida dieléctrica		
	tg δ (50 Hz) : índice 3 % a		115° C
	Módulo de torsión G		
	según DIN		
	a 20° C	=	7,0 x 10 ⁹ dinas/cm ²



$$\begin{aligned} \text{a } 30^{\circ} \text{ C} &= 2,6 \times 10^9 \text{ dinas/cm}^2 \\ \text{a } 140^{\circ} \text{ C} &= 2,3 \times 10^8 \text{ dinas/cm}^2 \end{aligned}$$

Ejemplo 8

5. Se calentaron a 140° C y con agitación, durante 2 horas, 1000 g de un éter diglicidílico de bisfenol A (preparado por condensación de epiclorohidrina con bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano (bisfenol A) en presencia de álcali), líquido a la temperatura ambiente y de un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, con 1000 g del poliéster B. El aducto XIX tuvo un peso de equivalentes de epóxido de 422 g.

Endurecimiento:

15. Se calentaron a 120° C 422 g del aducto XIX con 240 g de anhídrido de ácido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilentetrahidroftálico (correspondiente a 0,9 equivalentes de anhídrido por 1 equivalente de epóxido), se mezcló bien y, después de evacuar las burbujas de aire, se coló de la misma manera que en el Ejemplo 6 en los moldes calentados previamente. Los cuerpos moldeados obtenidos tenían las propiedades siguientes:

20.

$$\begin{aligned} \text{Tensión límite de flexión en VSM} &= 5,3 \text{ kg/mm}^2 \\ \text{Flexión} & \\ \text{según VSM} &= > 20 \text{ mm} \end{aligned}$$



	Resistencia a la flexión por impacto		
	según VSM	=	> 25 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción		
	según VSM	=	3,6 kg/mm ²
5.	Alargamiento en la rotura		
	según VSM	=	19 %
	Absorción de agua, 24 horas a 20° C	=	0,07 %

- Si en este ejemplo de endurecimiento se emplean
10. 46,9 g de 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexilamina (correspondiente a 1,1 equivalentes de aminohidrógeno por 1,0 equivalentes de epóxido) en lugar de los 240 g de anhídrido de ácido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-tetrahidroftálico y se endurece la mezcla de
15. resina para colada a 100° C durante 16 horas, se obtienen cuerpos colados que presentan las propiedades siguientes:

	Tensión límite de flexión		
	según VSM	=	1,4 kg/mm ²
	Flexión		
20.	según VSM	=	> 20 mm
	Resistencia a la flexión por impacto		
	según VSM	=	> 25 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción		

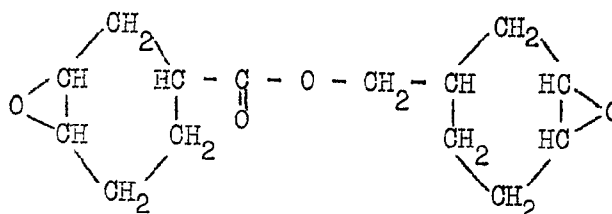


según VSM	=	1,8 kg/mm ²
Alargamiento en la rotura según VSM	=	27 %
Factor de pérdida dieléctrica		
5. tg δ (50 Hz) : índice 3%	a	72° C

Ejemplo 9

Se calentaron a 140° C, durante 2 horas, 161 g del compuesto diepóxido cicloalifático, líquido a la temperatura ambiente, de la fórmula

10.



15.

(= carboxilato de 3,4-epoxi-ciclohexilmetil-3',4'-epoxi-ciclohexano), que tiene un contenido de epóxido de 7,1 equivalentes epoxídicos por kg, y 161 g del poliéster A. El aducto V obtenido tenía un peso de equivalentes de epóxido de 307 g.

Endurecimiento:

20.

Se mezclaron bien, a 90° C, 322 g del aducto XX con 161 g de anhídrido hexahidroftálico y 3,2 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol".



Después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló la mezcla de la misma manera que en el Ejemplo 1 en los moldes calentados previamente. Después de un tratamiento térmico a 150° C durante 16

5. horas, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

- Tensión límite de flexión
según VSM = 4,1 kg/mm²
- 10. Flexión
según VSM = > 20 mm

resistencia a la flexión
por impacto
según VSM = > 24 cmkg/cm²

Resistencia a la tracción
según VSM = 3,5 kg/mm²
- 15. Alargamiento en la rotura
según VSM = 8 %

Factor de pérdida dieléctrica

 - tg δ (50 Hz) : índice 2º a 80° C
 - tg δ (50 Hz) : índice 3º aa 89° C
- 20. Módulo de torsión G
según DIN

 - a 20° C = 5,0 x 10⁹ dinas/cm²
 - a 80° C = 2,5 x 10⁹ dinas/cm²
 - a 140° C = 1,25x 10⁹ dinas/cm²



Ejemplo 10

Se calentaron a 140° C y con agitación, durante 2 horas, 1000 g de un éter diglicidílico de bisfenol A como el del Ejemplo 8, líquido y con un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, con 1000 g del poliéster B. El aducto XXI obtenido resultó líquido a la temperatura ambiente y tenía un contenido de epóxido de 2,39 equivalentes epoxídicos por kg.

Endurecimiento a) :

10. Se calentaron a 100° C 418 g del aducto XXI y se mezclaron bien con 90 g de bis(4-aminofenil)-dimetano (correspondiente a una proporción de 1 equivalente de amino-nitrógeno por 1 equivalente de epóxido). Después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló la mezcla de la misma manera que en el Ejemplo 1 en los moldes calentados previamente. Después de un tratamiento térmico a 90° C durante 16 horas, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

20.	Resistencia a la flexión por impacto	
	según VSM	= > 25 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción	
	según VSM	= 120 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura	
	según VSM	= 81 %



Absorción de agua, 24 horas		
a 20° C	=	0,2 %
Factor de pérdida dieléctrica		
tg δ a 60° C	=	5,4 x 10 ⁻²

5. Endurecimiento b):

Se mezclaron bien, a 100° C, 418 g del aducto XXI con 178 g de anhídrido de metilnadic (correspondiente a una relación molar de 1:1). A continuación se introdujeron 2,1 g de bencildimetilamina. Después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló la mezcla de la misma manera que en el Ejemplo 1 en los moldes calentador previamente. Después de un tratamiento térmico a 90° durante 16 horas, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

15.	Resistencia a la flexión por impacto		
	según VSM	=	> 25 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción		
	según VSM	=	240 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura		
20.	según VSM	=	23 %
	Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,13 %

Endurecimiento c):



Empleando 154 g de anhídrido hexahidroftálico en lugar del anhídrido de metilnadic y actuando por lo demás con la misma composición y la misma elaboración que en el Ejemplo 10 a), se obtuvieron los siguientes índices de medición:

5.

Resistencia a la flexión por impacto
según VSM = > 25 omkg/cm²
Resistencia a la tracción
según VSM = 140 kg/cm²

10.

Alargamiento en la rotura
según VSM = 69 %

Endurecimiento d):

15.

Empleando 42,6 g de 3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexilamina (correspondiente a una proporción de 1,0 equivalente de aminonitrógeno por 1,0 equivalente de epóxido) en lugar de bis(4-aminofenil)metano y actuando por lo demás con la misma composición y la misma elaboración que en el Ejemplo 10 a), se obtuvieron los índices de medición siguientes:

20.

Resistencia a la flexión por impacto
según VSM = > 25 cmkg/cm²
Resistencia a la tracción
según VSM = 130 kg/cm²



Alargamiento en la rotura		
según VSM	=	20%
Absorción de agua al cabo de		
24 horas a 20° C	=	0,23 %
5. Factor de pérdida dieléctrica		
$\delta \text{ tg}$		
a 25° C	=	$1,6 \times 10^{-2}$
a 90° C	=	$4,7 \times 10^{-2}$

Ejemplo 11

10. a) Se calentaron a 100° C 200 g del aducto XXI con 101 g de un éter diglicidílico de bisfenol A como el del Ejemplo 8, líquido y con un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, y 154 g de anhídrido hexahidroftálico (correspondiente a una proporción de 1,0 equivalente de anhídrido por 1,0 equivalente de epóxido) y se mezcló bien con 4 g de bencildimetilamina. Después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló la mezcla de la misma manera que en el Ejemplo 1 en los moldes calentados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 90° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:



Resistencia a la tracción se
según VSM = 591 kg/cm²
Alargamiento en la rotura
según VSM = 12 %

5. Por lo tanto, la adición de un aducto a los sistemas usuales de resina epóxida y endurecedor permite un aumento del alargamiento en la rotura (alargamiento en la rotura de la misma mezcla sin aducto XXI = 1,7 %) o respectivamente de la flexibilidad, sin merma de la resistencia a la tracción.
- 10.

Ejemplo 12

- Se calentaron a 140° C y con agitación, durante 2 horas, 1000 g de un éter diglicidílico de bisfenol A como el del Ejemplo 8, líquido y de un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg, con 1000 g del poliéster C. El aducto XXII resultante es blanco cristalino a la temperatura ambiente y tiene un contenido de epóxido de 1,61 g de equivalentes epoxídicos por kg.
- 15.

Endurecimiento a):

- Se calentaron a 100° C 620 g del aducto XXII con 154 g de anhídrido hexahidroftálico (correspondiente a una proporción molar de 1:1) y se mezclaron bien con 4 g de bencildimetilamina. Después de breve tratamiento en
- 20.



vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló la mezcla de la misma manera que en el Ejemplo 1 en los moldes calentados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 90° C, se midieron en los cuerpos moldeados

5. las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción		
según VSM	=	235 kg/cm ²
Alargamiento en la rotura		
según VSM	=	176 %

10. Ejemplo 13

Se calentaron a 140° C y agitando, durante una hora, 100 g del poliéster P con 100 g de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1 (% aducto XXIII).

Endurecimiento:

15. Se calentaron a 100° C 200 g del aducto XXIII con 84,7 g de anhídrido hexahidroftálico y 1 g de bencil-dimetilamina, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se obtuvieron las propiedades

20. siguientes:



	Resistencia a la flexión		
	según VSM	=	5,0 kg/mm ²
	Flexión		
	según VSM	=	15 mm
5.	Resistencia a la flexión por impacto		
	según VSM	=	21 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción		
	según VSM	=	2,5 kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura		
10.	según VSM	=	6 %
	Módulo de torsión G		
	según DIN		
	a 20° C	=	3,9 x 10 ⁹ dinas/cm ²
	a 80° C	=	2,0 x 10 ⁹ dinas/cm ²
15.	a 140° C	=	0,93 x 10 ⁹ dinas/cm ²

Ejemplo 14

Se calentaron a 140° C y agitando, durante una hora 100 g del poliéster Q con 100 g de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1 (= aducto XXIV).

20. Endurecimiento:

Se calentaron a 100° C 200 g del aducto XXIV con 99 g de anhídrido de metilnadic y 1 g de bencildime-



tilamina, se mezcló bien y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se midieron las propiedades siguientes:

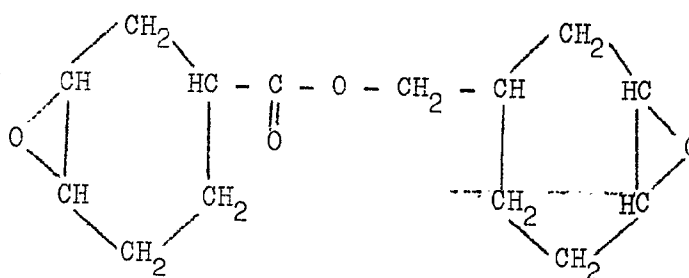
5.	Resistencia a la flexión		
	según VSM	=	5,6 kg/mm ²
	Flexión		
	según VSM	=	12 mm
	Resistencia a la flexión por impacto		
10.	según VSM	=	13 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción		
	según VSM	=	3,5 kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura		
	según VSM	=	6 %
15.	Módulo de torsión G		
	según DIN		
	a 20° C	=	4,47 x 10 ⁹ dinas, cm ²



- 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. con compuestos poliepoxídicos, introduciendo, por 1 equivalente de grupos de epóxido, de 0,02 a 0,5, y preferentemente de 0,06 a 0,3, equivalentes de grupos de carboxilo.
- 10.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un compuesto poliepoxídico que, en el endurecimiento con anhídridos carboxílicos solos, da una materia moldeada 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.
- 15.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse un compuesto poliepoxídico cicloalifático o heterocíclico.
- 20.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto poliepoxídico, un diepóxido de la fórmula

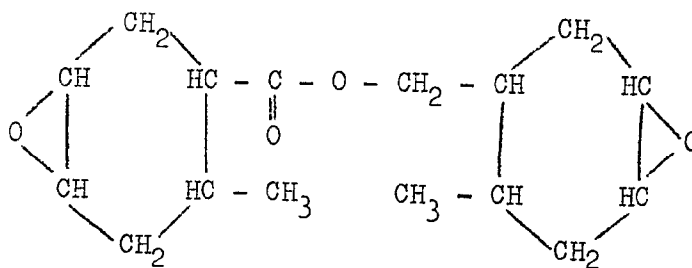


5.



o de la fórmula

10.

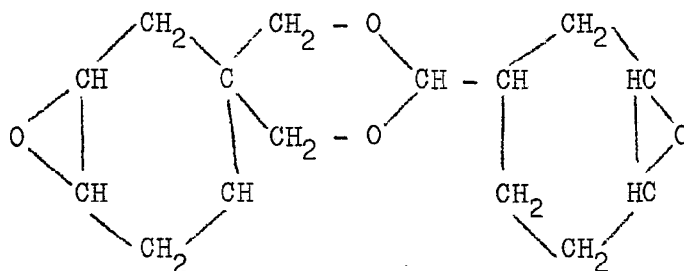


15.

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



5.



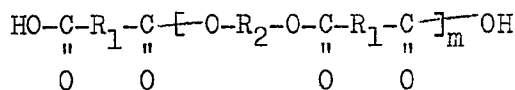
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto poliepoxídico, el isocianurato de triglicidilo.

10.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto poliepoxídico, la N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína.

15.

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



20.

donde

R₁ y R₂ significan cadenas alquilénicas o alquenilénicas, ramificadas o no ramificadas, y cada uno

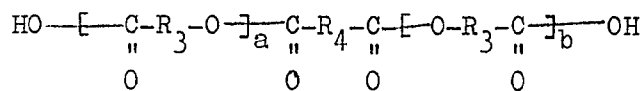


de los radicales R_1 y R_2 debe contener a lo menos tantos átomos de carbono que la suma de los átomos de carbono en R_1 y R_2 ascienda en conjunto a 8 por lo menos;

5. mientras que el número m se elige tal que el producto de m y la suma (átomos de carbono en R_1 + átomos de carbono en R_2) importe 50 a lo menos.

9. Procedimiento según las reivindicaciones

10. 1 a 7, caracterizado por partirse de ácidos dicarboxílicos de la fórmula



donde

15. R_3 significa una cadena alquilénica con 4 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 $(a + b)$
20. y de la suma (átomos de carbono en R_3) importe 50 a lo menos.



10. Procedimiento para la preparación de aductos de grupos de epóxido.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 62 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, 18 Abril 196

p.a.

JAIMÉ ISERÓ

B. D.

Impreso en el ...