



Cas. 6557/E

371432

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 0 8
SUBCLASE g

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 CON GRUPOS EPOXIDICOS" 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 dieléctrica. Pero para muchos casos de empleo, la flexibilidad relativamente baja de estas materias de moldeo resulta insuficiente. Se sabe que la flexibilidad puede aumentarse por adición de flexibilizadores, como polietilenglicol, polipropilenglicol o poliésteres con grupos terminales de carboxilo y/o de hidroxilo. De esta manera se obtienen productos endurecidos con flexión
- 5.
- 10.

POOR
QUALITY



371432

5. y alargamiento en la rotura en parte mucho más altos. No obstante, las materias de moldeo tienen la desventaja de que las pérdidas hieléctricas aumentan fuertemente por pequeño ascenso de la temperatura; a temperaturas por debajo de 0° C, aparece intensa fragilización, y a la temperatura ambiente los cuerpos de moldeo absorben rápidamente en atmósfera húmeda grandes cantidades de agua, lo que hace que empeoren igualmente las propiedades dieléctricas.

10. Se sabe también, por la patente suiza nº 441 752, que por reacción de poliésteres ácidos a base de ácido graso dimerizado y épsilon-caprolactona con resinas epóxicas se preparan materias de moldeo de gran flexibilidad. Sin embargo, los cuerpos de moldeo preparados según este invento muestran sólo escasa resistencia mecánica a la temperatura ambiente. Las pérdidas dieléctricas aumentan rápidamente a medida que se eleva la temperatura.

20. Ahora se ha descubierto que por preprolongación de compuestos poliepoxicos, y preferentemente de ciertos compuestos glicidílicos cicloalifáticos, en determinadas proporciones cuantitativas estequiométricas, con poliésteres ácidos especialmente estructurados, derivados de ácidos grasos dimerizados, se llega a nuevas resinas epoxidas flexibilizadas, endurecibles, que en el endurecimiento tanto con anhídridos carboxílicos como con poliaminas o poliaminoamidas pueden transformarse en cuerpos de moldeo flexibles que

25.



371432

se distinguen por gran tenacidad, buenas propiedades dieléctricas aún a temperaturas altas y escasa absorción de agua y que en estas propiedades superan claramente a los cuerpos de moldeo preparados según la patente suiza nº 441 752.

5.

Los poliésteres ácidos, derivados de ácidos grasos dimerizados, que se emplean para la preprolongación de los compuestos poliepoxídicos deben cumplir condiciones estructurales perfectamente determinadas.

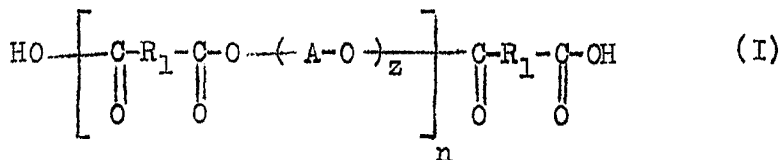
10.

Además, para la preprolongación debe introducirse, por 1 equivalente de grupos epoxídicos del compuesto poliepóxido de 0,03 a 0,4, a lo sumo, equivalentes de grupos carboxílicos del poliéster ácido. Los mejores resultados se logran con el empleo de 0,1 a 0,3, a lo sumo, equivalentes de grupos carboxílicos del poliéster ácido.

15.

Objeto de este invento son por lo tanto nuevos aductos, provistos de grupos epoxídicos, a base de compuestos poliglicidílicos y poliésteres ácidos, aductos que se obtienen sin poliésteres ácidos de la fórmula

20.



en la que



371432

- R_1 significa el radical de hidrocarburo de un ácido dicarboxílico superior alifaticocicloalifático, insaturado o saturado, que se ha preparado por dimerización de ácido graso monómero insaturado, de 14 a 24 átomos de carbono en la molécula, y preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono, y eventual hidrogenación consecutiva del ácido graso dímero;
- 5.
- A significa un radical alquilénico de cadena lineal o ramificada, con 2 a 18 átomos de carbono;
- 10.
- z significa un número entero por valor de 1 a 2;
- y
- n significa un número entero por valor de 1 a 20, y preferentemente de 2 a 6,
15. se hacen reaccionar en caliente, con formación de aducto, con compuestos poliepóxidos que contengan a lo menos un anillo carbocíclico o heterocíclico, así como, en término medio, más de un grupo glicidílico ligado a un heteroátomo en la molécula, introduciendo por 1 equivalente de grupos
20. epoxídicos 0,03 a 0,4, y preferentemente 0,1 a 0,3 equivalentes del poliéster ácido.

En calidad de compuestos poliglicidilicos del tipo indicado antes que contienen anillos y por término medio con más de un grupo glicidílico o beta-metilglicidílico

25. ligado a un heteroátomo (por ejemplo, azufre o nitrógeno,



371432

pero de preferencia oxígeno) cabe mencionar especialmente:

- los éteres di- o poli-glicidílicos o di- o poli-
(beta-metilglicidílicos) de alcoholes cicloalifáti-
cos polivalentes, como, por ejemplo:
 - 5. el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3,
el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexano,
el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano,
la cis- y la trans-quinita y
el 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano (= dio-
10. metano hidrogenado);
- los éteres di- o poli-glicidílicos o di- o poli-
(beta-metilglicidílicos) de fenoles polivalentes,
como
 - 15. la resorcina,
el bis-(p-hidroxifenil)-metano,
el 2,2-bis-(p-hidroxifenil)propano (= diometano),
el 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dibromofenil)-propano
y
el 1,1,2,2-tetrakis-(p-hidroxifenil)-etano,
- 20. o de productos de condensación, obtenidos en condiciones
ácidas, de fenoles con formaldehído, como
fenol-novolacas y
cresol-novolacas;
- ésteres di- y poli-glicidílicos o di- y poli-(beta-
25. metilglicidílicos) de ácidos carboxílicos cicloali-
fáticos polivalentes, como



371432

- el ácido delta⁴-tetrahydroftálico,
 el ácido 4-metil-delta⁴-tetrahydroftálico,
 el ácido hexahydroftálico,
 el ácido 4-metil-hexahydroftálico,
 5. el ácido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahydroftálico
 y
 el ácido 4-metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahydroftálico;
 - los derivados N-diglicídílicos de aminas aromáticas,
 10. como
 la N,N-diglicídil-anilina,
 la N,N-diglicídil-toluidina y
 el N,N,N',N'-tetraglicídil-bis-(p-aminofenil)-
 metano;
 15. y los derivados N-glicídílicos de bases de nitrógeno
 N-heterocíclicas, como
 el isocianurato de triglicídilo,
 la N,N-diglicídil-etilenurea,
 la N,N'-diglicídil-5,5-dimetil-hidantoína,
 20. la N,N'-diglicídil-5-isopropil-hidantoína y
 el N,N'-diglicídil-5,5-dimetil-6-isopropil-
 5,6-dihidro-uracilo.

- Pueden emplearse también, como se comprende, mez-
 clas de los compuestos poliglicídílicos que se han rese-
 25. ñado antes.

Particularmente aptos son los éteres y ésteres poli-



371432

glicidílicos derivados de polioles cicloalifáticos o ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, porque los aductos preparados con ellos tienen viscosidad relativamente baja, mientras que los aductos preparados a partir de compuestos poliglicidílicos aromáticos son más viscosos y en frío tienden a desmezclarse. Pero aún las mezclas turbias dan con el endurecimiento cuerpos de moldeo impecables, de alta calidad.

5. 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 terminales, como los que se obtienen por policondensación de ácidos dicarboxílicos superiores alifático-cicloalifáticos del tipo definido antes con dioles alifáticos.

10. Los ácidos dicarboxílicos superiores alifático-cicloalifáticos aptos para la preparación del poliéster ácido son asequibles por dimerización de ácidos grasos monómeros con enlaces dobles suficientemente funcionales o de ácidos grasos derivados de aceites secantes o semisecantes.

15. En calidad de tales ácidos grasos monómeros entran en cuenta los que contienen en la molécula 14 a 24 átomos de carbono (preferentemente, 16 a 18 átomos de carbono) y que presentan en la molécula a lo menos un enlace doble reactivo, como, por ejemplo, el ácido oleico, el ácido



371432

linólico, el ácido linolénico, el ácido ricinénico y asimismo ácidos grasos provistos de grupos hidroxílicos, como por ejemplo el ácido de aceite de ricino.

5. En calidad de aceites semisecantes o secantes apropiados de los que se derivan dichos ácidos grasos, cabe señalar: el aceite de semilla de algodón, el aceite de colza, el aceite de cártamo, el aceite de sésamo, el aceite de girasol, el aceite de soja, el aceite de leño, el aceite de linaza, el aceite de oiticica, el aceite de perilla, etcétera.
- 10.

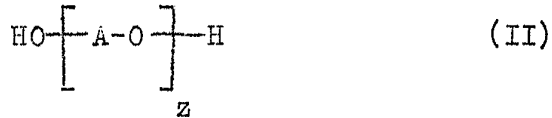
15. En el conocido procedimiento de dimerización para preparar los ácidos dicarboxílicos alifático-cicloalifáticos, los ácidos grasos, que deben contener a lo menos un enlace doble en la molécula, reaccionan en su mayor parte con formación de una mezcla de ácido, constituida principalmente por porciones dimeras, pero en pequeña parte también por porciones trímeras o de peso molecular más alto. Los ácidos monómeros, no suficientemente funcionales, se apartan de la mezcla reaccional por destilación.

20. Los ácidos dicarboxílicos alifático-cicloalifáticos, hasta cierto grado insaturado, que se obtienen por polimerización pueden emplearse para preparar los poliésteres ácidos directamente o después de una hidrogenación consecutiva.

En calidad de dioles de la fórmula



371432



donde

A y Z tienen el mismo significado que en la fórmula I, para la preparación de los poliésteres ácidos, cabe mencionar particularmente:

5. el etilenglicol,
el dietilenglicol,
el 1,2-propandiol (propilenglicol),
el 1,3-propandiol (trimetilenglicol),
10. el dipropilenglicol,
el 1,4-butandiol,
el 1,3-butandiol,
el 2,3-butandiol,
el 1,5-pentandiol,
15. el neopentil-glicol,
el 1,6-hexandiol,
el 1,7-heptandiol,
el 1,8-octandiol,
el 1,9-nonandiol,
20. el 1,10-decandiol,
el 1,11-undecandiol,
el 1,12-dodecandiol,
el 1,6-dihidroxi-2,2,4-trimetil-hexano y
el 1,6-dihidroxi-2,4,4-trimetil-hexano.



371432

Como es lógico, también pueden emplearse para la preparación de los poliésteres ácidos (I) mezclas de los dioles (II) que se han indicado antes, y del mismo modo el componente de ácido pueden constar de una mezcla de dos o más ácidos grasos dimerizados, eventualmente hidrogenados.

Igualmente es posible, para la preparación de los poliésteres (I), incluir además pequeñas porciones de componentes trivalentes o polivalentes, como por ejemplo, hexantriol, ácido graso trimerizado, ácido tricarbóxico o tetracarbóxico o el respectivo anhídrido, como anhídrido trimelítico o anhídrido piromelítico. Los aductos que resultan de la reacción con los poliepóxidos cicloalifáticos de mezclas de poliésteres así preparadas, que además de los poliésteres de la fórmula (I) contienen todavía porciones de poliésteres más intensamente ramificados, de más de dos grupos carboxílicos terminales, dan sin embargo, después del endurecimiento, materias de moldeo con propiedades físicas análogas, de manera que con ello no aparece la mayoría de las veces ninguna otra ventaja.

La preparación de los aductos se efectúa normalmente por simple fusión conjunta del compuesto poliepóxido con el poliéster ácido de la fórmula (I) en las proporciones cuantitativas estequiométricas que se han prescrito. Por lo general se actúa en el intervalo de temperatura de



371432

100° a 200° C, y preferentemente de 130° a 180° C.

- Los nuevos aductos con grupos epóxidos que se obtienen según este invento reaccionan con los anhídridos policarboxílicos, como endurecedores, para formar nuevas materias de moldeo. Se emplean con preferencia los endurecedores que en la reacción con el poliepóxido solo (o sea no flexibilizado) que se emplea como materia de partida para la preparación de los aductos dan materias de moldeo con una estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens DIN 53 458, de 90° C a lo menos.
- 5.
- 10.

De estos endurecedores empleados con preferencia son, por ejemplo, los anhídridos policarboxílicos que contienen anillos, sobre todo los anhídridos policarboxílicos cicloalifáticos, como:

15. el anhídrido delta⁴-tetrahydroftálico,
el anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahydroftálico,
el anhídrido hexahydroftálico,
el anhídrido 4-metilhexahydroftálico,
el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahydroftálico,
20. el anhídrido 4-metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahydroftálico (= anhídrido de metilnadio) y
el aducto de Diels-Alder a base de 2 moles de anhídrido maleico y 1 mol de 1,4-bis-(ciclopentadienil)-2-buteno,
25. o ciertos anhídridos policarboxílicos aromáticos, como



371432

el anhídrido trimelítico o
el dianhídrido piromelítico.

Pero también pueden emplearse otros endurecedores de anhídrido usuales; por ejemplo:

5. el anhídrido ftálico,
el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-
delta⁴-tetrahidroftálico,
el anhídrido succínico,
el anhídrido adípico,
10. el anhídrido acelaico,
el anhídrido sebácico,
el anhídrido maleico y
el anhídrido dodecenilsuccínico,

así como mezclas de los anhídridos que se han mencionado.

15. En el endurecimiento con anhídridos carboxílicos de los aductos de este invento provistos de grupos epoxídicos se emplea convenientemente, por 1 equivalentegramo de grupos de epóxido, 0,5 a 1,2 equivalentes-gramo de grupos de anhídrido.

20. Otra clase preferida de endurecedores son las poliaminas cicloalifáticas, porque se distinguen por escasa viscosidad y gran reactividad y por lo tanto pueden emplearse también para el endurecimiento a la temperatura ambiente o a temperatura ligeramente alta. Poliaminas apropiadas de esta índole son:
- 25.



371432

- el 1,2-diaminociclohexano,
el 1,4-diaminociclohexano,
el 1,3-diaminociclohexano,
el 1,2-diamino-4-etilciclohexano,
5. el 1,4-diamino-3,6-dietilciclohexano,
el 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano,
la dodecahidrobencidina,
la N-ciclohexil-propilem-diamina-1,3,
la N-ciclohexiletilendiamina,
10. la N,N'-diciclohexil-propilendiamina-1,2,
el 1,8-diamino-p-mentano,
así como, en particular,
el 4,4'-diaminodiciclohexilmetano,
el 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano,
15. el 2,2-bis-(4'-aminociclohexil)-propano,
el 1-amino-2-aminometil-ciclopentano
y sobre todo
la 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexilamina
(= isoforondiamina).
20. No obstante, pueden emplearse también otros endu-
recedores conocidos para las resinas epóxicas; por ejemplo:
- aminas alifáticas, como
la monoetanolamina,
la etilendiamina,
25. la hexametilendiamina,



371432

- la trimetilhexametilendiamina,
la dietilentriamina,
la trietilentetramina,
la tetraetilenpentamina,
5. la N,N-dimetilpropilendiamina-1,3 y
la N,N-dietilpropilendiamina-1,3;
- aminas aromáticas o aralifáticas, como
la bencidina,
la o-fenilendiamina,
10. la m-fenilendiamina,
la p-fenilendiamina,
el 4,4'-diaminodifenilmetano,
la 4,4'-diaminodifenilamina,
el 4,4'-diaminodifenildimetilmetano,
15. la sulfona o el óxido de 4,4'-diaminodifenilo,
la 4,4'-diaminodifenilurea,
el 2,2'-diaminodifenilmetano,
la N-fenilpropilendiamina,
el bis-(beta-aminoetil)-durol,
20. el 1,4-bis-(beta-aminoetil)-benceno,
la o-xililendiamina,
la p-xililendiamina y
la m-xililendiamina;
- bases Mannich, como
25. la 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;
- la beta-aminoetil-piperacina;

371432



- los aductos de acrilonitrilo o monoepóxidos (como óxido de etileno u óxido de propileno) a polialquilpoliaminas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina);
- 5. - los aductos a base de poliaminas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina) en exceso y poliepóxidos, como
 - los éteres poliglicídicos de bisfenol-A;
- las cetiminas, por ejemplo a base de acetona o metiletilcetona y bis-(p-aminofenil)-metano;
- 10. - los aductos de monofenoles o polifenoles y poliaminas;
- las poliamidas, en particular las que proceden de poliaminas alifáticas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina) y ácidos grasos insaturados, dimerizados o trimerizados, como el ácido graso de aceite de linaza dimerizado ("VERSAMID");
- 15. - los polisulfuros polímeros ("THIOKOL");
- la dicianciamida,
- 20. las resinas de anilina y formaldehído;
- los fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina,
 - 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano o



371432

las resinas de fenol-formaldehido;

- el trifluoruro de boro y sus complejos con compuestos orgánicos, como los complejos de BF_3 -éter y los complejos de BF_3 -amina (por ejemplo, el complejo de BF_3 -monoetilamina);
- 5. - el complejo de acetoacetanilida- BF_2 ;
- el ácido fosfórico; y
- el fosfito de trifenilo.

- En el endurecimiento pueden incluirse además aceleradores del endurecimiento, particularmente cuando se emplean como endurecedores poliamidas, polisulfuros poliméricos, dicicandiamida o anhídridos policarboxílicos.
10. Aceleradores de esta índole son, por ejemplo:

- 15. las aminas terciarias, sus sales o los compuestos amónicos cuaternarios, como el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol,
- la bencildimetilamina,
- el 2-etil-4-metil-imidazol y
- el fenolato de triamilamonio;
- 20. los acilatos de estaño bivalente, como el octoato de estaño bivalente; o los alcoholatos de metal alcalino, como el hexantriolato sódico.

En el endurecimiento de los aductos de este invento

3-3-87

371432



- puede añadirse a la mezcla endurecible una porción de un compuesto poliepóxido flexibilizado; este último puede ser idéntico al poliepóxido utilizado como materia de partida para la preparación del aducto. La cantidad añadida de poliepóxido no flexibilizado debería normalmente medirse de modo que el cociente
- 5.

M/N

donde

- M significa el contenido de grupos carboxílicos, en equivalentes/kg, del poliéster ácido incluido para la formación del aducto y
- 10.
- N significa la suma de: (contenido de grupos epoxídicos, en equivalentes/kg, del poliepóxido incluido para la formación del aducto)
- 15.
- + (contenido de grupos epoxídicos del poliepóxido no flexibilizado añadido posteriormente al aducto),

no fuera mayor de 0,4 ni menor de 0,03.

- La expresión "endurecimiento", en la forma como
- 20.
- aquí se usa, significa la conversión de los aductos anteriores en productos reticulados, insolubles e infusibles, y ello por lo general con modelación simultánea en cuerpos moldeados, como cuerpos de colada, cuerpos de prensa o laminados, o en estructuras superficiales, como películas de barniz o revestimientos.
- 25.



371432

- 18 -

Objeto del invento que aquí se expone son por lo tanto también mezclas endurecibles aptas para la preparación de cuerpos moldeados, con inclusión de las estructuras superficiales, y que contienen los aductos de este invento provistos de grupos epóxidos, eventualmente junto con un poliepóxido no flexibilizado, lo mismo que un endurecedor para las resinas epóxidas, como una poliamina o un anhídrido policarboxílico.

- 5.
- Los aductos de este invento, o respectivamente sus mezclas con otros compuestos poliepóxidos y/o con endurecedores, pueden además tratarse, en cualquier fase antes del endurecimiento, con los agentes de modificación usuales, como extensores, agentes de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, disolventes, agentes de fluencia, agentes tixotropantes, materias ignífugas, desmoldeadores, etcétera.
- 10.
- 15.

- En calidad de disolventes orgánicos son aptos para la modificación de las mezclas endurecibles, por ejemplo: el tolueno, el xileno, el acetato de butilo, la acetona, la metiletilcetona y el éter monobutílico de etilenglicol.
- 20.

Como agentes extensores, agentes de refuerzo agentes de relleno y pigmentos que pueden incluirse en las mezclas endurecibles de este invento cabe citar, por ejemplo: las fibras de vidrio,



371432

- las fibras de boro,
- las fibras de carbono,
- la celulosa,
- el polvo de polietileno,
- 5. el polvo de polipropileno,
- la mica,
- el amianto,
- el polvo de cuarzo,
- el polvo de esquisto,
- 10. el caolín calcinado,
- el trihidrato de óxido de aluminio,
- el polvo de creta,
- el yeso,
- el trióxido de antimonio,
- 15. las bentonas,
- el aerogel de ácido silícico ("AEROSIL"),
- el litopón,
- el espato pesado,
- el dióxido de titanio,
- 20. el hollín,
- el grafito,
- el óxido de hierro o
- polvos metálicos, como el polvo de aluminio o el
- polvo de hierro.

- 25. Estas mezclas endurecibles pueden, en estado de re-
lleno o sin relleno, servir especialmente de resinas para la-

371432



- minación, resinas de inmersión, resinas de impregnación, resinas de colada o masas de embutición y aislamiento para la electrotécnica. Pueden emplearse además con buen resultado para todos los otros campos de la técnica en que se utilizan las resinas epóxicas usuales; por ejemplo, como aglutinantes, materias adhesivas, pinturas, barnices, masas para prensa y polvos de sinterización.
- 5.

- En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso. Para la preparación de aductos con grupos epoxídicos que se describe en los ejemplos, se utilizaron los poliésteres ácidos siguientes:
- 10.

- a) Preparación de ácidos grasos dimerizados
Preparación de ácido graso de aceite de ricino dimerizado

15. En un matraz de sulfonación provisto de agitador, termómetro y refrigerador descendente, se calientan a temperatura de 175 a 180° C 1850,7 g (6,20 moles) de ácido de aceite de ricino con 9 g de bisulfato potásico, durante 20 horas y mientras se destila continuamente el agua desdoblada. Luego se destila la mezcla reaccional, con lo que se obtienen, de 184° C/ 0,15 Torr a 193° C/0,25 Torr, 1411 g de un producto oleoso y de color amarillo claro, que según los espectros de masas consta de una mezcla de ácidos carboxílicos con peso molecular 280, 282 y 284. De los ensayos de hidrogenación debe concluirse que el producto con-
- 20.
- 25.

371432



tiene proporciones importantes de ácido graso ricinénico. 2,074 mg de sustancia consumen 1,67 cc de hidrógeno (volumen reducido).

5. Los 1411 g destilados antes de producto que contiene ácidos grasos diolefínicos se hicieron reaccionar en autoclave y bajo nitrógeno a 260°C y durante 15 horas y a continuación se separaron las porciones destilables hasta 190°C/0,07 Torr. Se obtuvieron así 855,9 g de un ácido graso ricinénico dimerizado, de color pardo rojizo
10. y con un peso de equivalentes de ácido de 281.

Preparación de ácido graso de aceite de ricino, dimerizado e hidrogenado

15. Se disolvieron en 300 cc de n-hexano 169,2 g del ácido graso ricinénico dimerizado obtenido antes y se hidrogenó la solución con 10 g de carbón paladiado al 10%, a 60°C y 60 atmósferas, hasta que ya no se percibió absorción de hidrógeno. Se separó entonces el catalizador por filtración y se concentró hasta constancia de peso, de lo que resultaron 156,0 g de ácido graso dimerizado.

20. b) Preparación de poliésteres

Preparación del poliéster A a partir de ácido graso de aceite de ricino, dimerizado, y dietilenglicol

En un matraz de sulfonación, provisto de agitador, termómetro y refrigerador descendente, 421,0 g (0,752 moles)



371432

5. del ácido graso de aceite de ricino dimerizado que se preparó antes se trataron con 66,5 g (0,628 moles) de dietilenglicol (lo que corresponde a una proporción de 6 equivalentes de ácido graso dimerizado por 5 equivalentes de dietilenglicol) y se calentó bajo nitrógeno a temperatura de 165 a 175° C por 54 horas. Se obtuvo así un poliéster viscoso, de color pardo y con un peso de equivalentes de ácido de 1849.

10. Preparación del poliéster B a partir de ácido graso de aceite de ricino, hidrogenado y dimerizado, y etilenglicol.

15. En un matraz de sulfonación, provisto de agitador, termómetro y refrigerador descendente, se mezclan 156,0 g (0,277 moles) de ácido graso de aceite de ricino, dimerizado e hidrogenado (peso de equivalentes de ácido: 281), y 11,5 g (0,185 moles) de etilenglicol (lo que corresponde a una proporción de 3 equivalentes de ácido graso de aceite de ricino, dimerizado, por 2 equivalentes de etilenglicol) y se calentó la mezcla por 24 horas a temperatura de 156 a 160° C,
20. mientras se destilaba continuamente el agua desdoblada. Se obtuvo un poliéster viscoso y de color pardo oscuro, con un peso de equivalentes de ácido de 949.

Preparación del poliéster C

25. Se calentaron a 147° C, bajo atmósfera de nitrógeno 3008 g de un ácido bibásico con 36 átomos de carbono por tér-



371432

- mino medio y un peso de equivalentes de ácido de 286 (preparado por dimerización de ácido oleico y expendido por la Emery Industries con la marca registrada EMPOL 1014) con 244 g de etilenglicol (lo que corresponde a una proporción de 3 equivalentes de etilenglicol por 4 equivalentes de ácido graso dimerizado). Agitando, se prosiguió el calentamiento por 6 horas, a 176° C y mientras se destilaba el agua originada por la policondensación. Luego se enfrió el producto de la reacción hasta 152° C, se le aplicó vacío hasta 12 mm de Hg y, agitando y en vacío, se calentó por 1 1/2 horas a 165° C. El producto de la reacción resultó un líquido viscoso de color amarillo claro y con un peso de equivalentes de ácido de 986 (en teoría, 1188).
- 5.
- 10.
15. Preparación del poliéster D
- Bajo atmósfera de nitrógeno, 3430 g del ácido oleico dimerizado (EMPOL 1014) que se había empleado para la preparación del poliéster C se calentaron a 136° con 477 g de dietilenglicol (lo que corresponde a una proporción de 4 equivalentes de ácido graso dimerizado por 3 equivalentes de dietilenglicol). Con agitación, se prosiguió el calentamiento por 12 horas, a 195° C y mientras se destilaba continuamente el agua que se iba formando. A continuación se mantuvo el producto reaccional durante 2 horas a 190° C y en vacío de 13 mm de Hg. El producto de la reacción resultó un líquido viscoso, de color amarillo cla-
- 20.
- 25.

371432



ro y con un peso de equivalentes de ácido de 1172 (en teoría: 1502).

Preparación del poliéster E

5. Bajo atmósfera de nitrógeno, 2860 g del ácido oleico dimerizado que se empleó para la preparación de poliéster C se calentaron a 144° C con 286 g de propilenglicol-1,2 (lo que corresponde a una proporción de 4 equivalentes de ácido oleico dimerizado por 3 equivalentes de propilenglicol). Agitando, se prosiguió el calentamiento por 6 1/2 horas, a 191° C y mientras se destilaba continuamente el agua que se iba formando. A continuación se mantuvo el producto de la reacción durante una hora a dicha temperatura y en vacío de 12 mm de Hg.
10. El producto de la reacción resultó un líquido viscoso, de color amarillo claro y con un peso de equivalentes de ácido de 988 (en teoría: 1204).
- 15.

Preparación del poliéster F

20. Bajo atmósfera de nitrógeno, 1145 g del ácido oleico dimerizado que se había empleado para la preparación del poliéster C se calentaron a 138° C con 156 g de neopentilglicol (lo que corresponde a una proporción de 4 equivalentes de ácido oleico dimerizado por 3 equivalentes de neopentilglicol). Se prosiguió el calentamiento por 6 horas, a 188° C, agitando y mientras se destilaba continua-

371432



- mente el agua que se iba formando. Luego se enfrió hasta 132° C el producto de la reacción y, bajo 12 mm de Hg, se le calentó a 178° C por 1 1/4 horas. El producto de la reacción resultó un líquido viscoso, de color amarillo claro y con un peso de equivalentes de ácido de 1210 (en teoría: 1499).
- 5.

Preparación del poliéster G

- Bajo atmósfera de nitrógeno, 1132 g del ácido oleico dimerizado que se empleó para la preparación del poliéster C se calentaron a 148° C con 177 g de 1,6-hexandiol (lo que corresponde a una proporción de 3 equivalentes de 1,6-hexandiol por 4 equivalentes del ácido oleico dimerizado). Se prosiguió el calentamiento por 4 1/2 horas, a 208° C, agitando y mientras se destilaba continuamente el agua originada por la policondensación. Luego se eliminaron los últimos vestigios de agua por tratamiento en vacío de 20 a 10 mm de Hg y 220° C durante 1 hora. El producto de la reacción resultó un líquido viscoso, de color amarillo claro y con un peso de equivalentes de ácido de 1288 (en teoría: 1255).
- 10.
- 15.
- 20.

Preparación del poliéster H

Bajo atmósfera de nitrógeno, 800 g del ácido oleico dimerizado que se empleó para la preparación del poliéster C se calentaron a 140° C con 82,6 g de hexandiol (lo



371432

- que corresponde a una proporción de 1 equivalente de glicol por 2 equivalentes del ácido oleico dimerizado). Agitando, se prosiguió el calentamiento por 6 horas a 201° C, mientras se destilaba continuamente el agua que se iba formando.
5. A continuación, a dicha temperatura y agitando, se aplicó vacío (12 Torr) durante 100 minutos. El producto de la reacción resultó un líquido viscoso y de color amarillo claro, con un peso de equivalentes de ácido de 605 (en teoría: 739).
10. Preparación del poliéster I
- 2583 g del ácido oleico dimerizado que se empleó para la preparación del poliéster C se trataron con 258 g de etilenglicol (lo que corresponde a una proporción de 9 equivalentes del ácido oleico dimerizado por 8 equivalentes de glicol, con 4 % de exceso de glicol) y, bajo atmósfera de nitrógeno, se calentó la mezcla durante 8 horas a 160° C y luego durante 52 horas a 170° C. Se desdoblaron así 145 cc de agua, lo que corresponde a la cifra teórica. Resultó un poliéster viscoso, de color pardo y
15. con un peso de equivalentes de ácido de 2572 (en teoría: 2687).
- 20.

371432



Preparación y elaboración de los aductos

=====

Ejemplo 1

5. En atmósfera de nitrógeno, se agitaron a 145° C, durante tres horas, 300 g del poliéster A con 150 g de éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico, de un contenido de epóxido de 6,3 equivalentes epoxídicos por kg y una viscosidad a 25° C de 320-380 centipoises (= resina epóxida I). El aducto resultante tenía un contenido de epóxido de 1,63 equivalentes epoxídicos por kg.
10. Endurecimiento:
15. Se calentaron a 100° C 613 g del aducto con 178 g de anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico (= anhídrido de metil-nadic) (lo que corresponde a 1,0 equivalente de epóxido por 1,0 mol de anhídrido) y, después de añadir 3 g de una solución al 6 % del alcoholato sódico de 3-hidroximetil-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"), se mezcló y, para eliminar las burbujas de aire, se sometió la
20. mezcla a un breve tratamiento en vacío y se la coló en moldes de aluminio tratados con un desmoldeador de silicona y calentados previamente a 100° C. Para la determinación



371432

- de la resistencia a la flexión, el doblamiento, la resistencia a la flexión por impacto (Ejemplos 3 y 4) y la absorción de agua, se hicieron placas de 135 x 135 x 4 mm; y para la medición del factor de pérdida, placas iguales, pero de un espesor de 3 mm. Las probetas para el ensayo de la flexión y de la flexión por impacto se hicieron de las placas, mientras que para el ensayo de tracción las probetas respectivas se hicieron directamente según DIN 16 946 o DIN 53 455, forma de muestra 2 (4 mm) o según VSM 77 101, fig. 1 (varilla de ensayo de 4 mm de espesor).
5. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C, se midieron en las probetas las propiedades siguientes:
- | | | | |
|--|---|-------------------------|---|
| Resistencia a la tracción (VSM 77 101) | = | 0,57 kg/cm ² | : |
| Alargamiento en la rotura (VSM 77 101) | = | 70 % | : |
| Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C | = | 0,15 % | : |
| Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz) a 20° C | = | 0,03 | : |
- 10.
- 15.

Ejemplo 2

- En atmósfera de nitrógeno, se agitaron a 140° C, durante 3 horas, 120 g del poliéster B con 120 g de éster diglicidílico de ácido delta⁴-tetrahidroftálico, de un contenido de epóxido de 6,45 equivalentes epoxídicos por kg y una viscosidad a 25° C de 450-550 centipoises (= resina epóxida II). El aducto resultante tenía un conteni-
- 20.



371432

do de epóxido de 2,26 equivalentes epoxídicos por kg.

Endurecimiento:

5. Se calentaron a 90° C 442 g del aducto resultante con 154 g de anhídrido hexahidroftálico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de epóxido por 1,0 mol de anhídrido), y después de añadir 3 g de una solución al 6 % de "hesilato sódico" en "hexantriol", se desaireó. Luego se coló la mezcla como en el Ejemplo 1 en los moldes caldeados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:

10. Resistencia a la tracción (VSM 77 101) = 1,2 kg/mm²
 Alargamiento en la rotura (VSM 77 101) = 66 %
 Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C = 0,13 %
15. Factor de pérdida dieléctrica tg δ
 (50 Hz) a 20° C = 0,04
 a 80° C = 0,04

Ejemplo 3

20. Bajo atmósfera de nitrógeno, se agitaron a 140° C, durante tres horas, 300 g del poliéster C con 300 g de la resina epóxida II (éster diglicidílico de ácido delta⁴-tetrahidroftálico). El producto de la reacción, viscoso, límpido y de color amarillo, tenía un contenido de epóxido

377432



de 2,48 equivalentes epoxídicos por kg.

Endurecimiento:

5. a) Se calentaron a 90° C 403 g (= 1,0 equivalente) del aducto obtenido con 154 g (= 1,0 mol) de anhídrido hexahidroftálico y 6 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol" y, después de breve desaireamiento, se coló como en el Ejemplo 1 en los moldes caldeados previamente. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 90° C, se midieron en los cuerpos las propiedades siguientes:
- 10.

	Tensión límite a la flexión (VSM 77 103)	=	1,8	kg/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	=	>20	mm
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	=	>25	cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	=	200	kp/cm ²
15.	Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	=	52	%
	Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,13	%
	Factor de pérdida dieléctrica tgδ (50 Hz)			
	a 20° C	=	0,026	
	a 60° C	=	0,060	
	a 100° C	=	0,019	

20. Estos cuerpos moldeados presentan resistencia extraordinariamente buena a los productos químicos.

371432



Después de 30 días de almacenamiento en los medios que a continuación se exponen, se midieron las alteraciones de peso siguientes:

5.	Alteración de peso después de almacenamiento a	
	20°C	66°C
Agua	1,1 %	2,0 %
Aceite mineral	0,6 %	2,5 %
H ₂ SO ₄ al 10 %	0,9 %	0,09 %
NH ₄ NO ₃ al 25%	0,9 %	1,1 %

10. b) Empleando 0,9 moles de anhídrido hexahidroftálico y en lo demás la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 3, a), se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

15.	Tensión límite a la flexión (VSM 77 103)	= 2,5 kg/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	= > 20 mm
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	= > 25 cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	= 2,5 kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	= 35 %
20.	Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	= 0,15 %
	Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz)	a 20° C = 0,019
		a 60° C = 0,037
a 100° C = 0,056		

371432



c) Se calentaron a 90° C 403 g del aducto empleado en el Ejemplo 3, a), se mezclaron bien con 42,3 g de 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexilamina (= isoforondiamina) y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes como en el Ejemplo 1. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 90° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

	Tensión límite a la flexión (VSM 77 103)	=	0,86	kg/mm ²
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	=	25	cmkg/cm ²
10.	Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	=	1,40	kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	=	75	%
	Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,4	%

d) Se calentaron a 90° C 400 g del aducto del Ejemplo 3, a), se mezclaron bien con 71,6 g de bis-(4-hidroxi-3-metil-ciclohexil)-metano y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes como en el Ejemplo 1. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 90° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	=	1,35	kg/mm ²
20.	Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	=	80	%



371432

Ejemplo 4

- En atmósfera de nitrógeno se agitaron a 140° C durante 3 horas, 400 g del poliéster C con 400 g de un éter diglicídico de diometano, de un contenido de epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg y una viscosidad a 25° C de unas 10000 centipoises (= resina epóxida III), líquido a la temperatura ambiente y preparado por condensación de epiclorohidrina con 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano (= diometano). El aducto obtenido resultó de una turbiedad lechosa a la temperatura ambiente y tenía un contenido de epóxido de 2,19 equivalentes epoxídicos por kg.
- 5.
- 10.

Endurecimiento:

- Se mezclaron bien, a 70° C, 456 g del aducto obtenido (= 1,0 equivalente) con 139 g de anhídrido hexahidrotálico (= 0,9 moles) y 9,1 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol" y, después de desgasificar, se coló como en el Ejemplo 1 en los moldes caldeados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 90° C, se obtuvieron cuerpos moldeados de transparencia límpida y con las propiedades siguientes:
- 15.
- 20.



371432

	Tensión límite a la flexión (VSM 77 103)	=	1,5	kg/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	=	> 20	mm
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	=	> 25	cmkg/cm ²
5.	Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	=	2,1	kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	=	30	%
	Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,09	%
	Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz)			
	a 20° C	=	0,010	
10.	a 60° C	=	0,039	
	a 100° C	=	0,021	

Ejemplo 5

15. En atmósfera de nitrógeno se agitaron a 145° C, durante tres horas, 600 g del poliéster D con 500 g de la resina epóxida I (éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico). El aducto obtenido resultó un líquido viscoso, de color amarillo claro, con un contenido de epóxido de 2,38 equivalentes epoxídicos por kg y un peso de equivalentes de ácido de 50 000.

20. Endurecimiento:

a) Se calentaron a 80° C 405 g del aducto obtenido (= 1,0 equivalente) con 139 moles de anhídrido hexahidrof-



371432

tálico (= 0,9 moles) y 12,6 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol" y se coló en los moldes como en el Ejemplo 1. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

- 5.
- | | | | |
|---|---------|-----|--------------------|
| Resistencia a la tracción
(VSM 77 101) | = | 1,3 | kg/mm ² |
| Alargamiento en la rotura
(VSM 77 101) | = | 70 | % |
| Factor de pérdida dieléctrica $\text{tg } \delta$ (50 Hz) | | | |
| | a 20° C | = | 0,018 |
| | a 40° C | = | 0,018 |
| | a 60° C | = | 0,05 |
- 10.

b) Se mezclaron bien a 60° C 420 g del aducto empleado en el Ejemplo 5, a), con 84 g de N,N'-d ciclohexil-hexametilendiamina y 21,3 g de isoforondiamina y, después de desgasificar, se coló en los moldes como en el Ejemplo 1. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 90° C, se obtuvieron cuerpos de moldeo elásticos de gran alargamiento en la rotura:

- 20.
- | | | | |
|---|---|-----|--------------------|
| Resistencia a la tracción
(VSM 77 101) | = | 0,3 | kg/mm ² |
| Alargamiento en la rotura
(VSM 77 101) | = | 310 | % |

c) Se mezclaron a la temperatura ambiente 420 g del aducto empleado en el Ejemplo 5, a), con 24,3 g de trie-



371432

tilentetramina y se extendió la mezcla sobre una chapa. La mezcla se gelificó a la temperatura ambiente y formó una película muy tenaz.

Ejemplo 6

5. Se agitaron bajo atmósfera de nitrógeno, durante 3 horas, 300 g del poliéster D con 300 g de (N),3-(N')-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína, de un contenido de epóxido de 7,6 equivalentes epoxídicos por kg (= resina epóxida IV). El producto de la reacción resultó un líquido viscoso, de turbiedad débilmente lechosa y con un contenido de epóxido de 2,7 equivalentes epoxídicos por kg.
- 10.

Endurecimiento:

- a) 370 g del aducto obtenido (= 1,0 equivalente) se calentaron a 100° C con 154 g de anhídrido hexahidroftálico y 6 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se mezcló bien y, después de breve desaireación, se coló como en el Ejemplo 1 en los moldes caldeados previamente, Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se midieron en los cuerpos moldeados las propiedades siguientes:
- 15.
- 20.

Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	=	2,8	kg/mm ²
Doblamiento (VSM 77 103)	=	> 20	mm
Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	=	> 25	cmkg/cm ²

371432



	Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	=	3,2	kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	=	30	%
	Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,24	%
	Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz)			
5.	a 20° C	=	0,013	
	a 60° C	=	0,022	
	a 90° C	=	0,045	

b) Empleando 1,0 equivalente de anhídrido de metilnadic en lugar de la cantidad equivalente de anhídrido hexahidroftálico y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 6, a), se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	=	2,8	kg/mm ²
	Doblamiento (VSM 77 103)	=	20	mm
15.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	=	25	cmkg/cm ²
	Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	=	3,3	kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	=	28	%
	Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,23	%
	Factor de pérdida dieléctrica tgδ(50 Hz)			
20.	a 20° C	=	0,013	
	a 60° C	=	0,022	
	a 90° C	=	0,045	

371432



Ejemplo 7

5. Se calentaron a 140° C 200 g del poliéster C con 200 g de 1,1-bis-(glicidiloximetil)-ciclohexeno-3, de un contenido de epóxido de 6,25 equivalentes epoxídicos por kg (= resina epóxida V), y se agitó la mezcla bajo atmósfera de nitrógeno durante tres horas. El producto resultante de la reacción fué un líquido muy poco viscoso, de color amarillo claro y con un contenido de epóxido de 2,84 equivalentes epoxídicos por kg.

10. Endurecimiento:

15. Se mezclaron bien, a 20° C, 352 g del aducto resultante (= 1,0 equivalente) con 59,6 g de bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano (= 1 equivalente). Después de breve desaireamiento de la mezcla flúida, se la coló como en el Ejemplo 1 en los moldes. Después de un tratamiento térmico de 20 horas a 90° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

20. Resistencia a la tracción
(VSM 77 101) = 0,17 kg/mm²
Alargamiento en la rotura
(VSM 77 101) = 122 %



371432

Ejemplo 8

Se calentaron a 140° C, durante 3 horas, 300 g del poliéster E con 300 g de la resina epóxida II empleada en el Ejemplo 2 (éster diglicidílico de ácido delta⁴-tetrahidroftálico) y 3 g de una solución al 15% de metilato sódico en metanol. El producto de la reacción resultó un líquido viscoso, de ligera turbiedad lechosa, con un contenido de epóxido de 2,46 equivalentes epoxídicos por kg y con un peso de equivalentes de ácido superior a 50 000.

Endurecimiento:

a) 406 g del aducto obtenido se calentaron a 100° C con 154 g de anhídrido hexahidroftálico y 6 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se mezcló bien y, después de breve desaireamiento, se coló como en el Ejemplo 1 en los moldes caldeados previamente. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	=	1,4	kg/mm ²
Doblamiento (VSM 77 103)	=	> 20	mm
Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	=	2,0	kg/mm ²
Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	=	47	%
Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,15	%

371432



Factor de pérdida dieléctrica
 $\text{tg } \delta$ (50 Hz)

a 20° C	=	0,025
a 60° C	=	0,058
a 100° C	=	0,017

5. b) 406 g (= 1,0 equivalente) del aducto empleado en el Ejemplo 8, a), se calentaron a 90° C con 23,4 g (= 0,5 equivalentes) de N,N'-díciclohexil-hexametilendiamina y 21,3 g (= 0,5 equivalentes) de isofofondiamina, se mezcló bien y, después de breve desaireamiento, se coló en los moldes caldeados previamente a 90° C. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 90° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	=	0,35 kg/mm ²
Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	=	360 %
Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,47 %

15. c) En otra preparación más, se mezclaron a la temperatura ambiente los componentes incluidos en el Ejemplo 8, b), y se coló sobre una chapa una capa de 1 mm de espesor. Después de 24 horas de almacenamiento a la temperatura ambiente, se originó una película seca y tenaz. Sorprendentemente, los aductos de este invento con aminas cicloalifáticas tienen buen endurecimiento a la temperatura ambiente.
- 20.

371432



Ejemplo 9

5. Se agitaron durante tres horas en atmósfera de nitrógeno 300 g del poliéster F con 300 g de la resina epóxida I empleada en el Ejemplo 1 (éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico). El producto de la reacción resultó un líquido viscoso, con un contenido de epóxido de 2,55 equivalentes epoxídicos por kg.

Endurecimiento:

10. 392 g (= 1,0 equivalente) del aducto obtenido se calentaron a 100° C con 154 g (= 1,0 equivalente) de anhídrido hexahidroftálico y 3 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se mezcló bien y, después de breve desaireamiento, se coló como en el Ejemplo 1 en los moldes caldeados previamente. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

15.

Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	=	2,1 kg/mm ²
Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	=	24 %
Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,2 %

Ejemplo 10

20. Se agitaron durante 3 horas, bajo atmósfera de nitrógeno, 500 g del poliéster G con 100 g de la resina epóxi-

371432



da I empleada en el Ejemplo 1. El aducto resultante era un líquido viscoso y de color amarillo claro, con un contenido de epóxido de 2,5 equivalentes epoxídicos por kg.

Endurecimiento:

5. 402 g (= 1,0 equivalente) del aducto obtenido se calentaron a 80° C con 154 g (= 1,0 equivalente) de anhídrido hexahidroftálico y una solución de 3 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se mezcló bien y, después de desairear en vacío, se coló en los moldes como en el Ejemplo 1. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:
- | | | | |
|---|---|------|--------------------|
| Resistencia a la tracción (VSM) | = | 2,10 | kg/mm ² |
| Alargamiento en la rotura (VSM) | = | 43 | % |
| 15. Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C | = | 0,12 | % |

Ejemplo 11

20. En atmósfera de nitrógeno, se agitaron a 140° C, durante tres horas, 500 g del poliéster G con 500 g de la resina epóxida VI empleada en el Ejemplo 7 (1,1-bis-(glicidiloximetil)-ciclohexeno-3), de un contenido de epóxido de 6,25 equivalentes epoxídicos por kg. El producto de la reacción resultó un líquido de color amarillo claro y viscosidad relativamente baja, con un contenido de epóxido de



371432

2,89 equivalentes epoxídicos por kg.

Endurecimiento:

- 346 g (= 1,0 equivalente) del aducto obtenido se mezclaron bien, a 40° C, con 154 g (= 1,0 equivalente) de anhídrido hexahidroftálico y 3 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol" y, después de breve desaireamiento en vacío, se coló como en el Ejemplo 1 en los moldes caldeados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción (VSM)	=	0,71	kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura (VSM)	=	104	%
	Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,16	%
	Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz)			
15.	a 20° C	=	0,039	
	a 100° C	=	0,041	

Ejemplo 12

- Bajo atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 140° C durante tres horas 96,3 g de éster di-(beta-metilglicidílico) de ácido delta⁴-tetrahidroftálico, de un contenido de epóxido de 6,25 equivalentes epoxídicos por kg (= resina epóxida VI), con 121 g del poliéster H (lo que corresponde a 3 moles de diepóxido por 1 mol de poliéster ácido).



371432

Se obtuvo un producto de reacción con un contenido de epóxido de 1,66 equivalentes epoxídicos por kg.

Endurecimiento:

- 120,4 g del aducto obtenido se calentaron a 110° C con 30,8 g de anhídrido hexahidroftálico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de grupos de anhídrido) y, después de añadir 0,12 g de dimetilbencilamina, se coló como en el Ejemplo 1 en los moldes caldeados previamente. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

5.	Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	=	0,34	kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	=	100	%
	Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20° C	=	0,19	%
10.	Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz)			
	a 20° C	=	0,062	
	a 50° C	=	0,050	
	a 80° C	=	0,020	

Ejemplo 13

20. Se agitaron a 140° C, durante tres horas, 157 g del poliéster I con 156,5 g de la resina epóxida VI (lo que corresponde a 1 mol de poliéster ácido por 16 moles de diepóxido). Se obtuvo un producto de reacción con un

372

- 45 -

371432

371432

119



contenido de epóxido de 2,68 equivalentes epoxídicos por kg.

Endurecimiento:

5. 373 g del aducto obtenido se calentaron a 100°C con 266 g de anhídrido dodecenilsuccínico, se mezclaron bien con 3,7 g de una solución al 6% de "hexilato sódico" en "hexantriol" y, después de breve tratamiento en vacío, se coló como en el Ejemplo 1 en los moldes caldeados previamente; Después de 16 horas de tratamiento térmico a 10, 140°C, se obtuvieron cuerpos de moldeo elásticos con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	= 0,15 kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	= 77 %
15.	Absorción de agua al cabo de 24 horas a 20°C	= 0,13 %
	Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz)	
	a 20°C	= 0,042
	a 60°C	= 0,028
20.	a 90°C	= 0,008
	= . =	

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas núms. 13677/68 del 12.9.68 y 11075/69 del 18.7.69.

25. 1. Procedimiento para la preparación de aductos

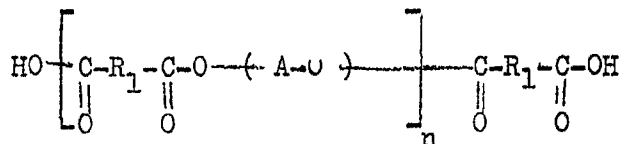
371432



11 SEP

con grupos epoxídicos, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de aducto, poliésteres ácidos de la fórmula

5.



en la que

10.

R_1 significa el radical de hidrocarburo de un ácido dicarboxílico superior alifático-cicloalifático, insaturado o saturado, que se ha preparado por dimerización de ácidos grasos monómeros insaturados, de 14 a 24 átomos de carbono en la molécula, y preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono, y eventual hidrogenación consecutiva del ácido graso dímero;

15.

A significa un radical alquilénico de cadena lineal o ramificada, con 2 a 18 átomos de carbono;

z significa un número entero por valor de 1 a 2; y

20.

n significa un número entero por valor de 1 a 20 y preferentemente de 2 a 6,

25.

con compuestos poliepóxidos que contengan a lo menos un anillo carbocíclico o heterocíclico, así como, en término medio, más de un grupo glicidílico ligado a un heteroátomo en la molécula, introduciendo por 1 equivalente de grupos epoxídicos 0,03 a 0,4, y preferentemente 0,1 a 0,3 equivalentes del poliéster ácido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



terizado, por emplearse, en calidad de compuesto poliglicídico, un éter poliglicídico de un alcohol cicloalifático polivalente.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto poliglicídico, el éter diglicídico de 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto poliglicídico, un éter poliglicídico de un fenol polivalente.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto poliglicídico, un éter poliglicídico de 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano.

15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto poliepoxiídico, un éster poliglicídico de un ácido policarboxílico cicloalifático.

20. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto poliepoxiídico, el éster diglicídico del ácido delta⁴-tetrahydroftálico o del ácido hexahydroftálico.

25. 8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto poliepoxiídico, el éster di-(beta-metilglicídico) del ácido delta⁴-tetrahydroftálico.

371432



9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por partirse de poliésteres ácidos que se derivan de ácidos grasos dimerizados.

5. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por partirse de poliésteres ácidos en los que el componente de ácido es el ácido graso ricinénico dimerizado.

10. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por partirse de poliésteres ácidos en los que el componente de ácido es el ácido oleico dimerizado.

12. Procedimiento para la preparación de aductos con grupos epoxídicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 48 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 de Septiembre de 1969.

p.a.

JAIMÉ ISERIN
~~P. R.~~
Firmado: J. I. Iserin