

378059

Case 6709/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION S.P.C.
CLASE <u>608</u>
SUBCLASE <u>9</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIADUCTOS ELASTOMERICOS CRISTALINOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

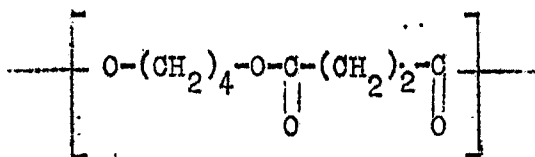
5. Se sabe que por poliadición de poliésteres ácidos, ramificados, a poliepóxidos pueden obtenerse productos sintéticos flexibles hasta gomosos. Los cuerpos de moldeo con elasticidad de goma que así se preparan son siempre muy blandos y presentan consistencia relativamente baja, que además sigue disminuyendo rápidamente a medida que aumenta la temperatura.

10. Ahora se ha descubierto que por poliadición de poliésteres ácidos, ramificados, de ácido succínico o anhídrido succínico y butandiol a poliepóxidos se llega a materias de moldeo elastoméricas, cristalinas, que presen-

tan dureza mucho mayor y un punto de transición a cristal sorprendentemente alto, de 70 a 100°C. Tienen, especialmente después de estiramiento previo en caliente, resistencia a la tracción extraordinariamente alta, hasta 2000

5. kg/cm^2 , valores que con las materias de moldeo a base de los sistemas de resina epóxida endurecibles que se conocían hasta ahora no pueden lograrse ni por aproximación.

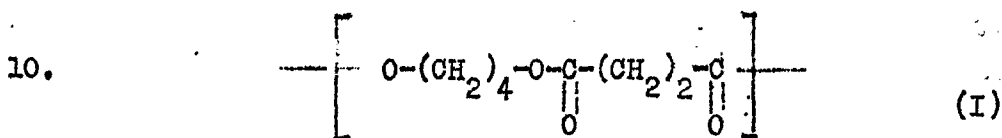
10. Los poliésteres provistos de grupos carboxílicos terminales, a base de ácido succínico y butan-1,4-diol, empleados para la poliadición deben ser de ramificación relativamente débil, es decir, el elemento estructural recurrente de la fórmula



15. debe importar de 99 a 90 porcentajes molares en la molécula media de poliéster, mientras que la diferencia hasta los 100 porcentajes molares corresponde a la molécula polifuncional de partida (polialcohol o ácido policarboxílico trivalente o polivalente) responsable de la ramificación.
- 20.

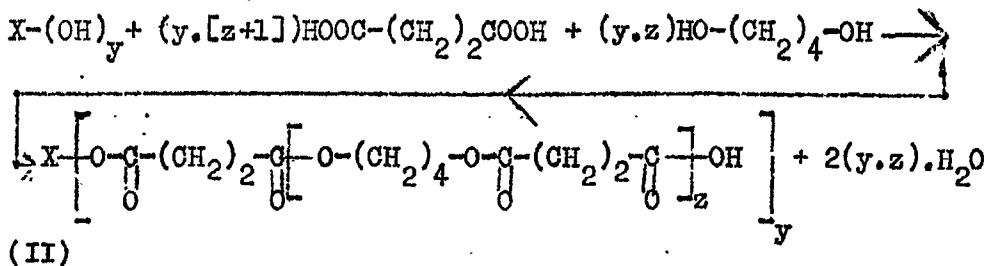
- Además, el tamaño molecular medio del poliéster debe hallarse dentro de límites determinados (peso molecular, 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente). Por otra parte, la relación estequiométrica de los componentes de la reacción debe elegirse de modo que por 1 equivalente de grupos epoxídicos entren de 0,7 a 1,3 equivalentes de grupos carboxílicos.
- 25.

Objeto del invento que aquí se expone es por lo tanto un procedimiento para la preparación de poliaductos elastómeros y cristalinos, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de poliaducto; a) poliésteres débilmente ramificados, provistos de grupos carboxílicos terminales y con un peso molecular medio de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente, que constan de 99 a 90 porcentajes molares del elemento estructural de la fórmula



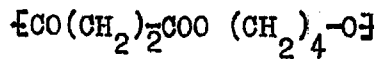
con b) compuestos diepoxídicos, y más precisamente, de preferencia, compuestos diglicídílicos o di-(beta-metil-glicídílicos) cuyos grupos glicídílicos o beta-metilglicídílicos están ligados a heteroátomos (como, principalmente, oxígeno, azufre o nitrógeno), para lo cual se introducen, por 15. 1 equivalente de grupos epoxídicos, de 0,7 a 1,3 y preferentemente de 0,9 a 1,1 equivalentes de grupos carboxílicos,

La preparación del poliéster a) de ácidos succínico y butan-1,4-diol, débilmente ramificado y provisto de 20. grupos terminales carboxílicos, puede efectuarse según la ecuación reaccional siguiente:



donde

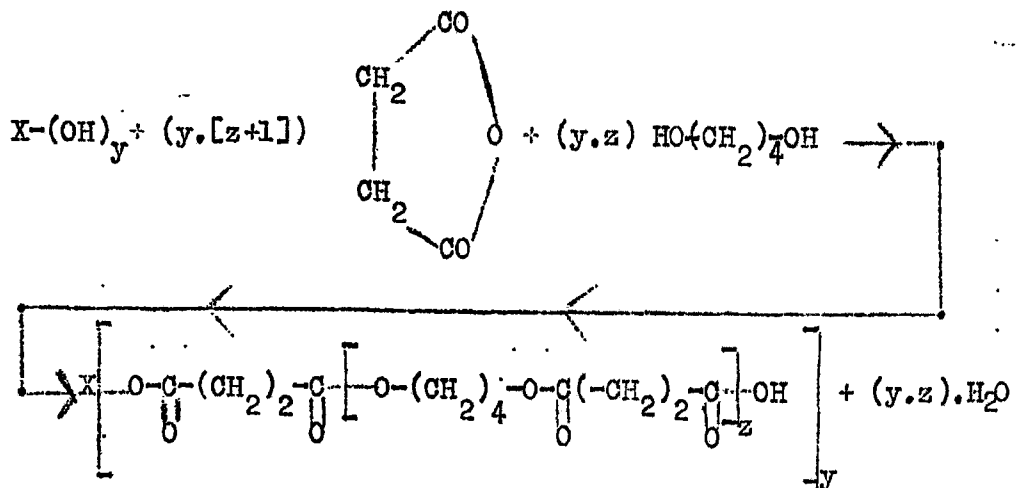
- X significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos hidroxílicos) de un polialcohol o polifenol y-valente, alifático o cicloalifático;
5. y significa un número por valor de 3 a 6, preferentemente 3 ó 4;
- y la cifra
- z que indica el número medio de los elementos estructurales
- 10.



- por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente.
- 15.

Es ventajoso que el producto (y.z) importe 9 a lo menos y 50 a lo sumo.

- En lugar del ácido succínico puede utilizarse igualmente el anhídrido succínico, de acuerdo con la ecuación siguiente:
- 20.



Polialcoholes polivalentes de la fórmula $X-(OH)_y$ que sirven de molécula de partida son por ejemplo:

- la glicerina
- el 1,1,1-trimetilolpropano,
- 5. el 1,1,1-trimetiloletano,
- el hexan-1,2,6-triol,
- el hexan-2,4,6-triol,
- el butan-1,2,4-triol,
- el 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano,
- 10. la pentaeritrita,
- la xilita,
- la manita,
- la sorbita,
- el 3,4,8-trihidroxitetrahidro-díciclopentadieno y
- 15. el ciclohexan-1,2,3-triol;

pueden emplearse además polialcoholes polietéreos que se obtienen por adición de óxidos de alqueno (como el óxido de etileno o el óxido de propileno) a los polialcoholes referidos antes.

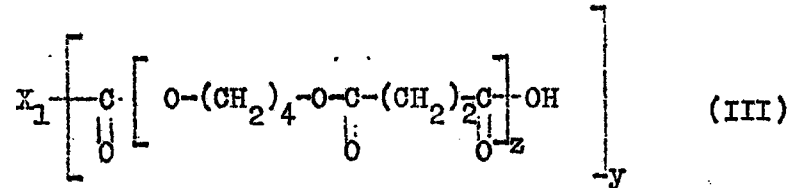
- 20. En calidad de compuestos polihidroxílicos de la fórmula $X(OH)_y$ pueden utilizarse también polifenoles, como el pirogalol, la floroglucina o la hidroxihidroquinona (1,2,4-trihidroxibenceno).

- 25. En las ecuaciones reaccionales anteriores puede elegirse también como molécula de partida un ácido policarboxílico de la fórmula $X_1(COOH)_y$, donde X_1 es el radical hidrocarburo y -valente de un ácido policarboxílico con y grupos carboxílicos (y es normalmente 3 ó 4). En este caso se debe hacer reaccionar siempre 1 mol del ácido

poli-carboxílico, a lo menos trivalente, con (y.z) moles de ácido succínico y (y.z) moles de butandiol.

Los poliésteres así obtenidos pueden representarse por la fórmula media

5.



donde

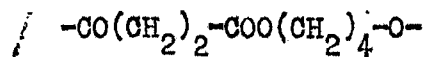
10. X_1 significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos carboxílicos) de un ácido poli-carboxílico y-valente, alifático, cicloalifático o aromático;

y significa un número por valor de 3 a 6 (preferentemente, 3 ó 4);

15.

y la cifra

z que indica el número medio de los elementos estructurales



20.

por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente.

Es ventajoso que el producto (y.z) importe 9 a lo menos y 50 a lo sumo.

25.

Acidos poli-carboxílicos polivalentes de la fórmula $X_1(\text{COOH})_y$ que sirven de moléculas de partida son, por

ejemplo:

- 5. el ácido trimelítico,
- el ácido trimesínico,
- el ácido aconítico,
- el ácido cítrico,
- el ácido tricarbálico,
- el ácido butan-1,2,4-tricarboxílico y
- el ácido naftalin-1,4,5,8-totracarboxílico;

10. en lugar de los ácidos policarboxílicos pueden, eventualmente, utilizarse sus anhídridos.

15. En los poliésteres puede estar incluida también una pequeña proporción de otro ácido dicarboxílico (como, por ejemplo, ácido glutárico o ácido adípico) y/o de otro diol (como, por ejemplo, propandiol o hexandiol); pero de ordinario una modificación de esta índole empeora las propiedades técnicas de las materias sintéticas elastoméricas cristalinas o rebaja su punto de transición a cristal.

20. La preparación de los poliésteres ácidos ramificados de las fórmulas generales (II) y (III) se efectúa por el procedimiento conocido de condensación en fusión. Para ello se tratan alcoholes trifuncionales o polifuncionales (fórmula II) o ácidos tricarboxílicos o policarboxílicos (fórmula III) con las cantidades respectivas de butan-1,4-diol y de ácido succínico o anhídrido succínico y

25. por último se hace reaccionar bajo nitrógeno, a 140-160° C y en vacío, hasta que se ha llegado al peso calculado de equivalentes de ácido. Las longitudes de cadena que se deseen pueden ajustarse teniendo en cuenta los factores

y y z. Además, se ha revelado ventajoso añadir a la mezcla reaccional un catalizador básico cuando se emplea anhídrido succínico. Con ello se suscita una adición uniforme del butandiol al anhídrido.

5. En calidad de catalizadores se emplean preferentemente las aminas terciarias, las cuales pueden volver a eliminarse ampliamente durante el tratamiento en vacío. De ellas se ha demostrado ser particularmente favorable la piridina.

10. Los productos técnicos contienen todavía pequeñas proporciones de poliésteres con grupos terminales, tanto hidroxílicos como carboxílicos.

15. En calidad de diepóxidos b) que en el procedimiento de este invento se hacen reaccionar con los ácidos poliestereopolicarboxílicos a) de la fórmula (I) entran en cuenta sobre todo los que tienen por término medio dos grupos glicídílicos, beta-metilglicídílicos o 2,3-epoxiciclopentílicos ligados a un heteroátomo respectivo (por ejemplo, azufre, pero preferentemente oxígeno o nitrógeno).

20. Merecen citarse:

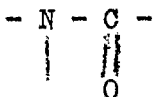
- los éteres bis-(2,3-epoxiciclopentílicos);
- los éteres diglicídílicos de alcoholes alifáticos bivalentes, como el 1,4-butandiol, o de polialquilenglicoles, como los polipropilenglicoles;
- 25. - los éteres diglicídílicos de dioles cicloalifáticos, como el 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano;
- los éteres diglicídílicos de fenoles bivalentes, como la resorcina, el bis-(p-hidroxifenil)-metano, el 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano (= diometano)

y el 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dibromofenil)-
propano;

- 5. - los éteres di-(beta-metilglicidílicos) de los alcoholes bivalentes o los fenoles bivalentes reseñados antes;
- los ésteres diglicidílicos de ácido carboxílicos bivalentes, como el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido ftálico, el ácido tereftálico, el ácido delta⁴-tetrahidroftálico y el ácido hexahidroftálico;
- 10. - y los derivados N-glicidílicos de aminas, amidas y bases de nitrógeno heterocíclicas, como la N,N-diglicidil-anilina y la N,N-diglicidil-toluidina.

Se utilizan muy preferentemente los compuestos diglicidílicos de la serie N-heterocíclica cuyo anillo heterocíclico presenta a lo menos una vez la agrupación

15.



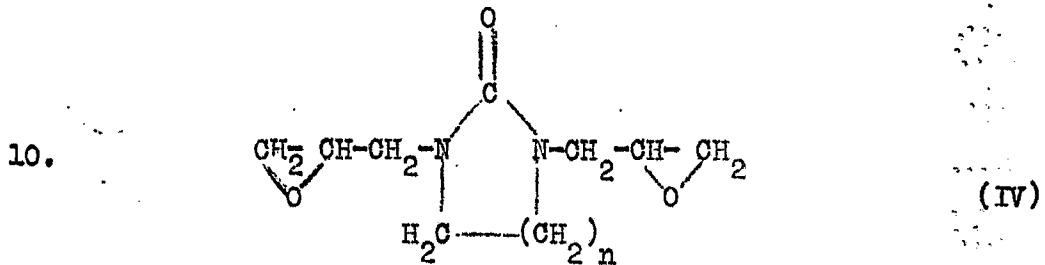
20. y en los que los grupos glicidílicos están ligados directamente con átomos de nitrógeno endocíclicos. Estos poliepóxidos son cómodamente asequibles, según métodos conocidos, por reacción de epiclorohidrina o beta-metilepiclorohidrina con derivados de urea heterocíclicos, como en particular la etilenurea, la hidantoína, las hidantoínas, substituidas, los compuestos de bis-(hidantoína), el uracilo,
25. los uracilos substituidos o los compuestos de bis-(dihidrouracilo), en presencia de catalizadores apropiados (por ejemplo, aminas terciarias).

Mediante reacción de tales compuestos diglicidí-

licos de la serie N-heterocíclica con los poliésteres ácidos de la fórmula (I) se obtienen materias de moldeo que a temperatura altas presentan índices muy elevados de resistencia a la tracción, sobre todo después de estiramiento previo.

5. Cabe señalar en especial:

- el ácido N,N'-diglicidil-parabánico;
- los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula



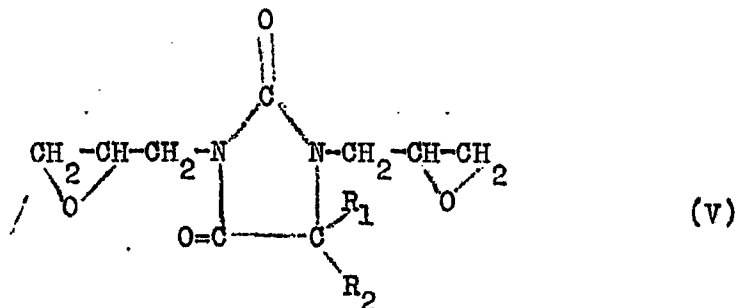
en la que

$$n = 1 \text{ ó } 2,$$

15. es decir,

- la N,N'-diglicidilpropilurea, y sobre todo,
- la N,N'-diglicidiletileurea (= 1,3-diglicidilimidazolidona-2);
- los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula

20.



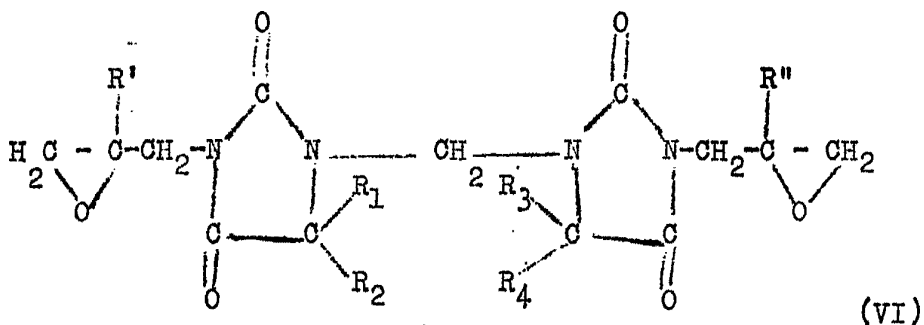
25. en la que

R_1 y R_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4

átomos de carbono o bien forman juntos un radical tetrametilénico o pentametilénico; representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

5. la 1,3-diglicidil-hidantoína,
 la 1,3-diglicidil-5-metil-hidantoína,
 la 1,3-diglicidil-5-n-propil-hidantoína,
 la 1,3-diglicidil-5-metil-5-etil-hidantoína
 la 1,3-diglicidil-1,3-diaza-spiro(4,5)-decan-2,4-diona,
 10. la 1,3-diglicidil-1,3-diazaspiro(2,4)-diona y, en particular,
 la 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoína y
 la 1,3-diglicidil-5-isopropil-hidantoína;
 - los compuestos N,N'-diglicídílicos de la fórmula

15.



20.

en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono o bien

25.

R_1 y R_2 o respectivamente

R_3 y R_4 forman juntos un radical tetrametilénico o pentametilénico,

en tanto que

R' y R'' representan cada uno un átomo de hidrógeno

o un grupo metílico;

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

el bis-(3-glicidil-5,5-dimetilhidantoinil-1)-metano,

el bis-(3-glicidil-5-metil-5-etilhidantoinil-1)-

5.

metano,

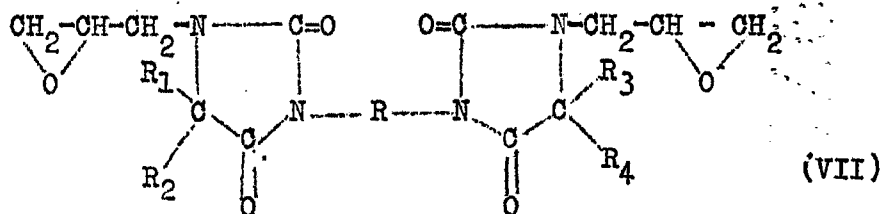
el bis-(3-glicidil-5-propilhidantoinil-1)-metano

y

el bis-(3-[beta-metilglicidil]-5,5-dimetilhidantoinil-1)-metano;

10.

- los compuestos N,N'-diglicídicos de la fórmula



15.

en la que

R es un radical alifático, cicloalifático o aralifático y

R₁, R₂, R₃ y R₄ significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con

20.

1 a 4 átomos de carbono o bien

R₁ y R₂ o respectivamente

R₃ y R₄ forman juntos un radical tetrametilénico o pentametilénico;

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

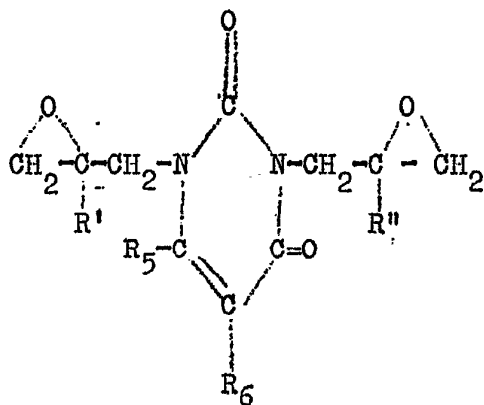
25.

el bis-(1-glicidil-5,5-dimetilhidantoinil-3)-metano,

el 1,2-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-etano,

- el 1,4-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-butano,
el 1,6-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-hexano,
5. el 1,12-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-dodecano y
el éter beta,beta'-bis-(1-glicidil-5,5-dimetilhidantoinil-3)-dietílico;
- los compuestos N,N'-diglicídílicos de la fórmula

10.



15.

en la que

R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono,

20.

en tanto que

R' y R'' representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metílico;

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

25.

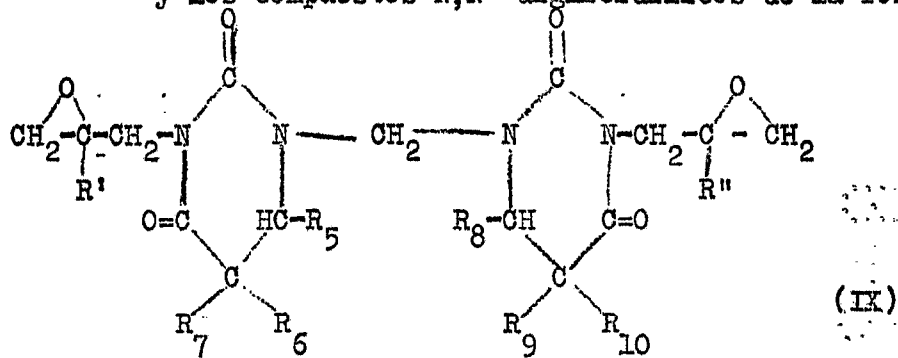
- el 1,3-diglicidiluracilo,
el 1,3-diglicidil-6-metiluracilo,

el 1,3-diglicidil-5-metiluracilo y

el 1,3-di-(beta-metilglicidil)-6-metiluracilo;

- y los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula

5.



10. en la que

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} significan cada uno, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono,

15.

mientras que

R' y R'' representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metílico;

representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

20.

el 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,6-dihidrouracilo),

el 1,1'-metilen-bis-(3-(3-glicidil-6-metil-5,6-dihidrouracilo) y

el 1,1'-metilen-bis-(3-[beta-metilglicidil]-5,6-dihidrouracilo).

25.

Interesante sobre todo para la preparación de productos flexibles con elasticidad de goma es además el empleo, en calidad de diepóxido b), de aductos prealargados a base de un exceso estequiométrico de un diepóxido de peso molecular relativamente bajo (como, por ejemplo, el éter

diometan-diglicídico o la N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína) y un poliéster lineal con grupos de ácido terminales (por ejemplo, el poliéster ácido a base de 11 moles de ácido sebácico y 10 moles de neopentilglicol).

5. Como es lógico, pueden emplearse también mezclas de las resinas epóxidas que se han indicado antes.

- Es ventajoso que los poliésteres ácidos débilmente ramificados a) y los diepóxidos o compuestos diglicídicos b), empleados como materias de partida, se utilicen en la forma más pura que sea posible.
- 10.

- La reacción de poliadición se realiza preferentemente en presencia de un acelerador. Como tales son aptos los compuestos básicos (por ejemplo, alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos) y en particular las aminas terciarias y sus sales (como la bencildimetilamina o el fenolato de triamilamonio). En calidad de aceleradores son aptas además ciertas sales metálicas de ácidos orgánicos, como por ejemplo, el octoato de estaño o el salicilato de bismuto. Normalmente se actúa en tal caso en el intervalo de temperatura de 100 a 200°C, y preferentemente de 120 a 170°C.
15. Cuando se añade 1 % en peso de acelerador (por ejemplo, de 2-etil-4-metil-imidazol o de fenolato de triamilamonio a base de 70,7 partes en peso de triamilamina y 29,3 partes en peso de fenol), el endurecimiento se desarrolla en la mayoría de los casos a temperatura de 120 a 140°C y en el curso de 16 horas. Sin embargo, el endurecimiento puede acelerarse considerablemente por adición de una cantidad 3 a 10 veces mayor de acelerador o realizarse a temperaturas más bajas sin que se empeoren las propiedades mecánicas de
- 20.
- 25.

las materias de moldeo. La temperatura de transición a cristal (TTC) suele en tal caso resultar todavía unos grados más alta.

5. La poliadición puede llevarse a cabo en presencia de un anhídrido dicarboxílico (como el anhídrido ftálico o el anhídrido hexahidroftálico) y de una cantidad respectiva de diepóxido suplementario. Para este fin pueden agregarse, por 1 equivalente de grupos carboxílicos del poliéster ácido ramificado a), de 0,05 a 0,3 moles de un anhídrido dicarboxílico y una adición correspondiente de 0,05 a 10. 0,3 equivalentes de grupos epoxídicos del compuesto diepóxido b) sobre la cantidad necesaria para la reacción con el poliéster ácido ramificado a).

15. No obstante, por lo general se obtiene así materias de moldeo con menos resistencia mecánica y particularmente con temperatura más baja de transición a cristal.

20. Para la reacción de poliadición de los poliésteres ramificados de ácido succínico y butandiol de este invento a diepóxidos, puede también reemplazarse una parte de los poliésteres ácidos ramificados o de los ácidos tricarboxílicos de las fórmulas (II) y (III) por un ácido dicarboxílico lineal o un poliéster ácido lineal (por ejemplo, un poliéster ácido lineal a base de ácido succínico y 1,4-butandiol).

25. Se originan todavía materias de moldeo poliméricas ramificadas que tienen propiedades semejantes. Sin embargo, la resistencia a la tracción decae netamente la mayoría de las veces a medida que se incrementa el contenido de ácido carboxílico lineal, mientras que aumenta despacio

la temperatura de transición a cristal.

La preparación según este invento de productos sintéticos cristalinos se efectúa normalmente con formación simultánea en cuerpos de fundición, cuerpos de espuma, prensados, polículas de barniz, laminados, adherencias y similares. Para ello se procede a preparar una mezcla del poliéster ácido ramificado a) y el diepóxido b), así como el catalizador básico que eventualmente se emplea al mismo tiempo y después de introducir esta mezcla en moldes de colada o de prensa, de extenderla como recubrimientos, de embutirla en juntas, etcétera, se la hace reaccionar con aportación de calor, para formar la materia sintética.

Objeto del invento que aquí se expone son por lo tanto también masas de moldeo convertibles por acción del calor en cuerpos moldeados, inclusive estructuras superficiales, como recubrimientos o juntas, las cuales masas de moldeo contienen: a) un poliéster ácido ramificado, como se ha definido antes, a base de ácido succínico y butan-1,4-diol; y b) un diepóxido, así como, eventualmente, un acelerador básico del endurecimiento. En ellas existe, por 1 equivalente de grupos de epóxido, 0,7 a 1,3 equivalentes de grupos de carboxilo.

El poliéster ácido y ramificado de ácido succínico y butandiol puede mezclarse con el compuesto diepóxido y el catalizador para formar una fusión de viscosidad baja a mediana, con duración de uso (o sea "tiempo de crisol") relativamente larga, de modo que pueden prepararse por el procedimiento de colada cuerpos de moldeo con cantidades todavía mayores de aditamentos inorgánicos (por ejem-

plo, cuarzo en polvo). Las mezclas se endurecen con tono térmico relativamente bajo y escasa contracción o rechupe de endurecimiento, de modo que pueden prepararse también cuerpos de moldeo grandes.

5. Por fusión conjunta de poliéster ácidos y ramificados de ácido succínico y butandiol de la fórmula general (II) o (III) con compuestos diepóxidos, en particular con derivados de N-glicidilhidantoína correspondientes a las fórmulas generales (V), (VI) o (VII) y enfriamiento rápido después de la adición de los catalizadores, se obtienen masas sólidas, pulverizables, fundibles y endurecibles. Estas masas pueden guardarse a la temperatura del ambiente por todo el tiempo que se quiera, sin que pierdan en reactividad ni se gelifiquen. Asimismo, estos productos no son sensibles a la humedad y pueden sin inconvenientes almacenarse al aire libre.
- 10.
- 15.

A las masas de moldeo pueden añadirse todavía, como es lógico, otros suplementos, como materias de relleno, agentes de refuerzo, desmoldeadores, agentes protectores contra el envejecimiento, sustancias ignífugas, colorantes o pigmentos.

20.

En calidad de materias de relleno o agentes de refuerzo son aptas las sustancias fibrosas o pulverulentas, tanto inorgánicas como orgánicas. Cabe señalar el cuarzo en polvo, el trihidrato de óxido de aluminio, la mica, el aluminio en polvo, el hierro en polvo, el óxido de hierro, la dolomita, molida, la creta en polvo, el yeso, el polvo de esquisto, el caolín no calcinado (bol), el caolín calcinado, las fibras de vidrio, las fibras de boro,

25.

las fibras de carbono y las fibras de amianto.

- Dado que estas mezclas endurecibles presentan además, después de su endurecimiento, gran adherencia a los metales y otros materiales, hallan empleo ventajosamente
5. como resinas de colado de un solo componente; por ejemplo, para la refundición de piezas metálicas, como adhesivos de un solo componente, como masas para prensa, como resinas de laminación para preparar cintas de tejido preimpregnadas, a base de vidrio o de fibras sintéticas, o para preparar
10. tubos o perfiles (por ejemplo, por el procedimiento de extrusión). Interesante es también la preparación de revestimientos elásticos, como polvos de sinterización por turbulencia o resina de barniz. En todos estos sectores, las mezclas endurecibles de este invento aportan, como siste-
15. mas de un solo componente estables en el almacenamiento e insensibles a la humedad, nuevas e interesantes posibilidades de elaboración.

- En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso y
20. los porcentajes significan porcentajes en peso. Las temperaturas de fusión se tomaron con un calorímetro explorador diferencial (que en lo que sigue se designa abreviadamente como "DSC"). Al fundir, se produce una intensa absorción de energía dentro de un intervalo de temperatura relativamente pequeño. La temperatura a la cual es mayor la absor-
25. ción de energía (máximo de la amplitud de desviación endotérmica) se designa como temperatura de fusión. Además del máximo principal se observan a veces uno o más máximos secundarios. Para la preparación que se describe en los ejem-

plos de materias sintéticas elastoméricas y cristalinas se emplearon los poliésteres ácidos siguientes:

Preparación de los poliésteres

=====

Poliéster A

5. En un matraz de sulfonación se mezclaron y se calentaron a 145° C 33,5 g (0,25 moles) de hexan-1,2,6-triol, 270,0 g (3,0 moles) de butan-1,4-diol y 443,0 g (3,75 moles) de ácido succínico. Luego, bajo atmósfera de nitrógeno y agitando, se calentó durante 10 horas la mezcla reaccional, subiendo despacio hasta 165° C, con lo que se desprendieron 115 g de destilado (en teoría), 121,5 g de H₂O).
10. A continuación se dejó proseguir la reacción por 5 1/4 horas a 160-165° C/16 mm de Hg. Se añadieron después 5 g de butan-1,4-diol y se dejó reaccionar la mezcla bajo atmósfera de nitrógeno, durante 2 1/2 horas a 165° C y durante 5 horas a 215° C. Mediante breve tratamiento en vacío y a 200°/13 mm de Hg se eliminaron de la mezcla reaccional todas las porciones volátiles. El producto se solidificó en una masa sólida y cristalina, con un peso de equivalentes de ácido de 652 (en teoría, 833) y una temperatura de fusión (medida en el DSC) de 96° C.
- 15.
- 20.

Poliéster B

25. Se mezclaron 34,0 g (0,25 moles) de pentaeritrita, 285,0 g (3 moles + 5,5 % de exceso) de butan-1,4-diol y 400,0 g (4,0 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de 1:12:16) y se calentó la mezcla bajo nitrógeno a 140° C, aunque la reacción exotérmica hizo subir la temperatura hasta 150° C. A continuación se dejó proseguir la reacción por 10 horas a 165° C y por

- 2 horas a 165^o/15 mm de Hg, con lo que se obtuvieron en total 41 g de destilado (en teoría, 54,0 g de agua). El producto se solidificó en una masa cristalina e incolora, con un peso de equivalentes de ácido de 657 (en teoría, 650) y una temperatura de fusión de 92^o C (medida en el DSC),

Poliéster C₁

- Se mezclaron 33,2 g (0,36 moles) de glicerina, 292,5 g (3,24 moles) de butan-1,4-diol, 432,0 g (4,32 moles) de anhídrido succínico y 0,5 cc de piridina y se calentó la mezcla bajo nitrógeno, con lo cual la temperatura subió, en parte por la reacción exotérmica, hasta 150^o C. A continuación se calentó por 4 horas a 150^o C, por 6 horas a 160-165^o C y por 9 horas a la misma temperatura con 12 mm de Hg. Se desdoblaron 47 g (en teoría, 58,4 g) de agua. Con el enfriamiento se obtuvo un producto cristalino que tenía un peso de equivalentes de ácido de 649 (en teoría, 647) y una temperatura de fusión de 82^o C. En el DSC puede comprobarse todavía a 66^o C otro máximo, más débil, de absorción de energía.

Poliéster C₂

- Se mezclaron 50,0 g (0,544 moles) de glicerina, 293,7 g (3,26 moles) de butan-1,4-diol, 489,0 g (4,89 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de 1:6:9) y 0,5 cc de piridina y se calentó la mezcla a 120^o C bajo nitrógeno, a causa de la reacción exotérmica, la temperatura subió hasta 160^o C. Se dejó luego reaccionar la mezcla durante 8 horas a 160^o C y durante 4 horas a la misma temperatura, pero con presión de 13 mm de

- Hg. Se desdoblaron así 53,5 g de agua (en teoría, 58,6 g). Con el enfriamiento, el producto apareció en forma de una masa solidificada, cristalina, con un peso de equivalentes de ácido de 468 (en teoría, 475) y una temperatura de fusión de 92° C; en el DSC es perceptible todavía en 80° C otro máximo, más débil, de la absorción de energía.

Poliéster C₃

- Se mezclaron 46,0 (0,5 moles) de glicerina, 350,0 g (3,5 moles) de anhídrido succínico, 180,0 (2,0 moles) de butan-1,4-diol (lo que corresponde a una relación molar de 1:7:4) y 1,0 cc de piridina y se calentó la mezcla a 160° C bajo nitrógeno. Se dejó proseguir la reacción por 11 horas a 160° C, en las condiciones normales, y por 1 1/2 horas a la misma temperatura, pero con 60 mm de Hg.
10. Se destilaron así de la mezcla reaccional 35 cc de agua (en teoría, 36 cc). Se obtuvo un poliéster de color pardo claro, con un peso de equivalentes de ácido de 372 (en teoría 360), el cual cristalizó sólo lentamente con el enfriamiento.

Poliéster D

20. Se mezclaron y fundieron conjuntamente 23,3 g (0,254 moles) de glicerina, 342,0 g (3,81 moles) de butan-1,4-diol, 455,5 g (4,55 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de 1:15:18) y 0,5 moles de piridina y se calentó la mezcla a 160-165° C y bajo nitrógeno por 7 horas. Luego se aplicó vacío de chorro de agua (13 mm de Hg) y se prosiguió la reacción a la misma temperatura por 13 horas. La cantidad desdoblada de agua que se midió ascendió a 63 g (en teoría, 68,25 g). El producto consistió en una masa cristalina e incolora. El peso de
- 25.

equivalentes de ácido era de 952 (en teoría, 991). En el DSC se midió una temperatura principal de fusión de 102°C; en 81°C y en 93°C pueden percibirse otros dos máximos, más débiles de la absorción de energía.

5. Poliéster E

- Se trataron 16,0 g (0,174 moles) de glicerina, 278,0 g (3,14 moles) de butan-1,4-diol y 365,0 g (3,65 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de 1:18:21) con 0,5 cc de piridina y se calentó la mezcla a 150°C bajo nitrógeno. Luego se elevó la temperatura de la mezcla reaccional hasta 165°C en el curso de 7 horas y se dejó proseguir la reacción a dicha temperatura por 19 horas más, con vacío de chorro de agua (10-13 mm de Hg). Se obtuvo así un poliéster cristalino con un peso de equivalentes de ácido de 1102 (en teoría, 1164) y una temperatura principal de fusión de 104°C; en el DSC es perceptible todavía en 90°C otro máximo, más débil, de la absorción de energía.

10.

15.

Poliéster F

20. Se mezclaron y fundieron conjuntamente 27,0 g (0,2 moles) de 1,1,1-trimetilolpropano, 272,2 g (3,02 moles) de butan-1,4-diol, 362,8 g (3,63 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de 1:15:18) y 0,5 cc de piridina y se calentó la mezcla a 160°C bajo N₂. A continuación se dejó proseguir la reacción durante 7 horas sin vacío y durante 9 horas con 13 mm de Hg, lo que dió poliéster cristalino con un peso de equivalentes de ácido de 988 (en teoría, 1006) y una temperatura principal de fusión de 99°C; en el DSC es perceptible

25.

todavía en 80° C otro máximo, más débil, de la absorción de energía.

Poliéster G

5. Se mezclaron y fundieron conjuntamente 13,8 g (0,15 moles) de glicerina, 283,4 g (3,15 moles) de butan-1,4--diol, 360,0 g (3,60 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de 1:21:24) y 0,5 cc de piridina y se calentó la mezcla a 155° C. Luego se la mantuvo bajo nitrógeno, en agitación y a la temperatura de 155-160° C durante 8 horas y a continuación se dejó proseguir la reacción durante 16 horas a 160° C con 9-11 mm de Hg. Resultó un poliéster cristalino, con un peso de equivalentes de ácido de 1186 (en teoría, 1336) y una temperatura principal de fusión de 104° C; en el DSC es perceptible además, en 93° C, un máximo más débil de la absorción de energía.
- 10.
- 15.

Poliéster H

20. Se mezclaron y fundieron conjuntamente 46,0 g (0,5 moles) de glicerina, 944,5 g (10,5 moles) de butan-1,4--diol, 1200,0 g (12 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de 1:21:24) y 0,5 cc de piridina y se calentó la mezcla a temperatura de 140° C a 180° C y bajo nitrógeno durante 12 horas, con lo cual se destilaron alrededor de 160 g de agua. Luego se enfrió hasta 160° C y se dejó proseguir la reacción a la misma temperatura y con 10 mm de Hg por 16 horas. Resultó un poliéster cristalino e incoloro, con un peso de equivalentes de ácido de 1202 (en teoría, 1336) y una temperatura principal de fusión de 106° C; en el DSC pudiendo compro-
- 25.

barse todavía en 91^o C y en 101^o C otros dos máximos, más débiles, de la absorción de energía.

Poliéster J

5. Se trataron con 0,5 cc de piridina 11,0 g (0,12 moles) de glicerina, 290,8 g (3,24 moles) de butan-1,4-diol y 360,0 g (3,60 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de 1:27:30) y se calentó la mezcla a 147^o C, bajo nitrógeno y agitando. Luego se aumentó despacio la temperatura hasta 165^o C, durante 9 horas, lo que hizo que se destilaran 53 cc de agua (en teoría, 58,0 cc), y a continuación se dejó proseguir la reacción por 22 horas en vacío de chorro de agua de 11-13 mm de Hg. Resultó así un producto cristalino e incoloro, con un peso de equivalentes de ácido de 1725 y una temperatura principal de fusión de 107^o C; en el DSC era perceptible todavía en 102^o C otro máximo, más débil, de la absorción de energía.
- 10.
- 15.

Poliéster lineal K de butandiol y ácido succínico

20. Se mezclaron y calentaron 1100,8 g (11 moles) de anhídrido succínico, 901,2 g (10 moles) de butan-1,4-diol y 0,8 cc de piridina, con lo cual se inició a 130^o C reacción débilmente exotérmica. Se calentó la mezcla reaccional a 150^o C por ulterior calentamiento suplementario y se la dejó reaccionar por 10 horas bajo nitrógeno, a 150-160^o C y con agitación. Luego se prosiguió todavía la reacción a la misma temperatura, por 10 horas, en vacío de chorro de agua (10-12 mm de Hg). Resultó un poliéster cristalino, con un peso de equivalentes de ácido de 884 (en teoría, 911). Temperatura de fusión: 107^o C, medida en el DSC.
- 25.

Poliéster L

5. En un matraz de sulfonación, provisto de agitador, termómetro y refrigerador desoendente, se trataron con 500 g (5 moles) de anhídrido succínico y 459 g (5 moles + 2 % de exceso) de butan-1,4-diol 88,8 g (0,1 mol) de ácido graso trimerizado que se expende en el comercio con la marca EMPOL 1040 y cuyo peso de equivalentes de ácido se determinó, por titulación, en 296 (la mezcla corresponde a una relación molar de ácido tricarbóxico : anhídrido succínico : butan-1,4-diol de 1:50:50).

10. Se calentó esta mezcla reaccional a 160°-165° C de temperatura interna, bajo atmósfera de nitrógeno, agitando y por 18 horas, lo que hizo que se destilaran 88 cc de agua (en teoría, 90 cc) y que el peso de equivalentes de ácido subiera a 1912. Se dejó proseguir la reacción en vacío de chorro de agua de 50-70 mm de Hg hasta que el peso de equivalentes de ácido se hubo acercado al valor teórico, lo cual requirió 30 horas más. Después del enfriamiento se obtuvo un producto cristalino, de color pardo claro, con un punto de fusión de 98°-100° C y con un peso de equivalentes de ácido de 3155 (peso teórico de equivalentes de ácido, 3163).

Preparación de cuerpos moldeados

=====

25.

Ejemplo 1

Se calentaron a 120° C 652 g del poliéster A (= 1,0 equivalente de grupos carboxílicos), se mezcló bien con 155 g (= 1,0 equivalente) de un éster diglicídico de ácido delta⁴-tetrahidroftálico, líquido a la temperatu-

- ra del ambiente, de un contenido de epóxido de 6,45 equivalentes epoxídicos por kg y una viscosidad de 450-550 centipoises a 25° C (= resina epóxida I), y 0,8 g de 1-metilimidazol y, después de breve tratamiento en vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló la mezcla en moldes de aluminio que medían 135 x 135 x 1 mm, tratados con un desmoldador de silicona y caldeados previamente a 140° C. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C, se troquelaron, de las placas de 1 mm obtenidas, probetas para el ensayo de tracción según VSM 73 101 (revisada), probeta nº 2 (corresponde a la recomendación ISO R 527, probeta nº 2).

Demostración de la cristalinidad

- Las temperaturas de transición a cristal se determinaron con un calorímetro explorador diferencial ("DSC 1", de la firma Perkin Elmer), empleando una rapidez de calentamiento de 8° C por minuto. Al calentar una resina con rapidez uniforme se produce, al fundirse los cristales, una intensa absorción de energía por parte de la resina, en un intervalo de temperatura relativamente pequeño. La temperatura a la cual es mayor la absorción de energía (máximo de la amplitud de desviación endotérmica) se designa como temperatura de transición a cristal (TTC).

- Se obtuvieron cuerpos moldeados con elasticidad de goma, que tenían las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción			
según VSM 77 101 (revisada)	=	1,0	kg/mm ²
Alargamiento en la rotura			
según VSM 77 101 (revisada)	=	200	%

Temperatura de transición a
cristal = 71 °C.

Ejemplo 2

- Se calentaron a 110° C 657 g del poliéster B
5. (= 1,0 equivalente) y se mezclaron bien con 159 g (= 1,0
equivalente) de un éster diglicídico de ácido hexahidro-
fáltico, líquido a la temperatura del ambiente, de un conte-
nido de epóxido de 6,3 equivalentes epoxídicos por kg y
una viscosidad de 320 a 380 centipoises a 25° C (= resina
10. epóxida II) y 0,8 g de 1-metilimidazol y, después de breve
tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del
Ejemplo 1. Después de un tratamiento térmico de 16 horas
a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con elasticidad
de goma, que tenían las propiedades siguientes:
15. Resistencia a la tracción según
VSM 77 101 (revisada) = 0,7 kg/mm²
Alargamiento en la rotura según
VSM 77 101 (revisada) = 180 %
Temperatura de transición a
20. cristal = 70 °C

Ejemplo 3

- a) Se calentaron a 110° C 649 g del poliéster C₁
25. (= 1,0 equivalente) y se mezclaron bien con 185 g (= 1,0
equivalente) de un éster diglicídico de diometano (prepa-
rado por condensación de epíclorohidrina con 2,2-bis-(p-
hidroxifenil)-propano [= diometano], en presencia de álcali),
líquido a la temperatura del ambiente y con un contenido de
epóxido de 5,35 equivalentes epoxídicos por kg y una visco-
sidad de unas 10 000 centipoises a 25° C (= resina epóxi-

da III), así como 0,8 g de 1-metilimidazol, y después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con elasticidad de goma, que tenían las propiedades siguientes:

5. Resistencia a la tracción
según VSM = 1,1 kg/mm²
Alargamiento en la rotura según
VSM = 150 %
10. Temperatura de transición a cristal = 63 °C
- b) Empleando 1 equivalente del poliéster C₂ en lugar de 1 equivalente del poliéster C₁ y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 3, a), se obtuvieron cuerpos de moldeo gomosos y blandos, que después de 14 días de almacenamiento presentaron zonas cristalinas.
15. c) Empleando 1 equivalente del poliéster C₃ en lugar de 1 equivalente del poliéster C₁ y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 1, a), se obtuvieron cuerpos de moldeo blandos, que aún después de almacenamiento prolongado no mostraron ya zonas cristalinas y que presentaban índices de resistencia muy bajos, como indican las mediciones siguientes:
20. Resistencia a la tracción según VSM = 0,35 kg/mm²
Alargamiento en la rotura según VSM = 170 %
Temperatura de transición a cristal = < 20 °C (no cristalino)
- 25.

La longitud de las cadenas de los radicales de ácido succínico y butandiol en el poliéster C₃ es demasia-

do corta y no depara ya las buenas propiedades de la mezcla según el invento.

5. d) Empleando 1,0 equivalente de la resina epóxida I en lugar de 1,0 equivalente de la resina epóxida III y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 3, a), se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Resistencia a la tracción según VSM} &= 1,2 \text{ kg/mm}^2 \\ \text{Alargamiento en la rotura según VSM} &= 200 \% \end{aligned}$$

10.

Ejemplo 4

15. a) Se calentaron a 120° C 952 g del poliéster D (= 1,0 equivalente) y se mezclaron bien con 156 g (= 1,0 equivalente) de la resina epóxida I y asimismo 0,9 g de 1-metil-imidazol. Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1 y se la sometió a un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C. Se obtuvieron cuerpos de moldeo con carácter de goma dura, que tenían las propiedades siguientes:

20.

$$\begin{aligned} \text{Resistencia a la tracción según VSM} &= 1,7 \text{ kg/mm}^2 \\ \text{Alargamiento en la rotura según VSM} &= 80 \% \\ \text{Temperatura de transición a cristal} &= 90 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ &\quad \text{(máximo secundario en 61}^{\circ}\text{ C)} \end{aligned}$$

25. b) Empleando 1,0 equivalente de la resina epóxida III en lugar de 1,0 equivalente de la resina epóxida I y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 4, a), se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Resistencia a la tracción según VSM} &= 1,9 \text{ kg/mm}^2 \\ \text{Alargamiento en la rotura según VSM} &= 175 \% \end{aligned}$$

Temperatura de transición a
cristal = 87° C (máximo
secundario en
57° C)

5. c) Empleando 0,5 equivalentes de un aducto lineal, prealargado, a base de 100 partes de la resina epóxida III y 100 partes de un poliéster ácido de 11 moles de ácido sebácico y 10 moles de neopentilglicol (peso de equivalentes de ácido del poliéster = 1150) con un contenido de epóxido de 2,42 equivalentes epoxídicos por kg (resina epóxida IV), en lugar de 1,0 equivalente de la resina epóxida I y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 4, a), se obtuvieron cuerpos de moldeo gomosos, cristalinos y relativamente blandos, con las propiedades siguientes:
10. Resistencia a la tracción según VSM = 1,9 kg/mm²
Alargamiento en la rotura según VSM = 220 %
Resistencia a la tracción después de estiramiento a 20° C hasta el 200 % = 4,3 kg/mm²
Alargamiento en la rotura después de estiramiento a 20° C = 36 %
15. Resistencia a la tracción después de estiramiento a 90° C hasta el 200 % = 5,4 kg/mm²
Alargamiento en la rotura después de estiramiento a 90° C = 55 %
20. Temperatura de transición a cristal (sin estiramiento) = 85° C (máximo secundario en 58° C)
- 25.

Ejemplo 5

a) Se calentaron a 130° C 1102 g (= 1,0 equivalente) del poliéster E y, después de añadir 155 g (= 1,0 equivalente) de la resina epóxida I y 1,2 g de 1-metilimidazol, se mezcló bien. Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes precaldeados del Ejemplo 1, y se la sometió a un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C. Se obtuvieron cuerpos de moldeo cristalinos, con carácter de goma dura, que tenían las propiedades siguientes:

10.	Resistencia a la tracción según VSM	=	2,1	kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura según VSM	=	250	%
	Temperatura de transición a cristal	=	89	°C (máximo secundario en 62° C)

b) Empleando 988 g (= 1,0 equivalente) del poliéster F en lugar de 1,0 equivalente del poliéster E y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en Ejemplo 5, a), se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

20.	Resistencia a la tracción según VSM	=	1,7	kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura según VSM	=	200	%

Ejemplo 6

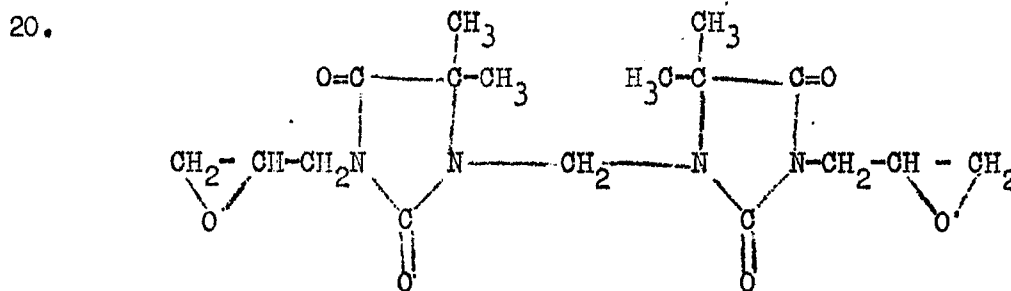
Se calentaron a 130° C 1186 g (= 1,0 equivalentes) del poliéster G y se mezclaron bien con 155 g (= 1,0 equivalente) de la resina epóxida I y 1,3 g de 1-metilimidazol. Después de tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1 y se la sometió a un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C. Se obtuvieron cuerpos

de moldeo cristalinos, con carácter de goma dura, que tenían las propiedades siguientes:

- | | | | |
|-----|--|---|------------------------------------|
| | Resistencia a la tracción según VSM | = | 2,5 kg/mm ² |
| | Alargamiento en la rotura según VSM | = | 60 % |
| 5. | Resistencia a la tracción después de estiramiento a 100° C hasta el 100 % y a 80° C hasta el 200 % | = | 8,8 kg/mm ² |
| | Alargamiento en la rotura después de estiramiento a 100° C y 80° C | = | 120 % |
| 10. | Temperatura de transición a cristal (sin estiramiento) | = | 95 °C (máximo secundario en 66° C) |

15. Ejemplo 7

a) Se calentaron a 130° C 1202 g del poliéster H y se mezclaron bien con 192 g (= 1,0 equivalente) de 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,5-dimetilhidantoína) cristalina de la fórmula



25. con un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes epoxídicos por kg (= resina epóxida V). Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1 y se la sometió a un tratamiento térmico de 16 horas a 160° C.

Se troquelaron según ISO y respectivamente VSM cuerpos moldeados de 1 mm de espesor, que a continuación se estiraron a 110° C hasta el 200 %, y después de iniciada la cristalización, a 80° C, hasta el 300 %.

5. Los cuerpos de moldeo estirados presentaron las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción según VSM (con estiramiento)	=	20	kg/mm ²
Alargamiento en la rotura según VSM (con estiramiento)	=	37	%
Temperatura de transición a cristal (sin estiramiento)	=	88	°C

10. b) Empleando 1,0 equivalente de un éster diglicídico del ácido trimetiladípico técnico (mezcla isomérica a base de ácido 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladípico), líquido a la temperatura del ambiente y con un contenido de epóxido de 6,5 equivalentes epoxídicos por kg y una viscosidad de 44 centipoises a 25° C (= resina epóxida VI), en vez de 1,0 equivalente de la resina epóxida V, y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 7, a), se midieron en los cuerpos de moldeo estirados las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción según VSM (con estiramiento)	=	16	kg/mm ²
Alargamiento en la rotura según VSM (con estiramiento)	=	37	%
Temperatura de transición a cristal (sin estiramiento)	=	87	°C

Ejemplo 8

- Se calentaron a 130° C 601 g (0,5 equivalentes) del poliéster H con 442 g (= 0,5 equivalentes) del poliéster lineal K de butandiol y ácido succínico, con un peso de equivalentes de ácido de 884, y se mezclaron bien con
5. 155 g (1,0 equivalente) de la resina epóxida I y 2 g de una solución al 6 % del alcoholato sódico de 2,4-dihidroxi-3-(hidroximetil)-pentano (que en lo que sigue se designa abreviadamente como "hexilato sódico) en 2,4-dihidroxi-3-(hidroximetil)-pentano (que en lo que sigue se designa abreviadamente como "hexantriol"). Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1 y se la sometió a un tratamiento térmico de 2 horas a 160° C y de 16 horas a 150° C. Las probetas troqueladas y estirada como en el Ejemplo 7, a), mostraron los índices
10. físicos, siguientes:
- | | |
|---|-------------------------|
| Resistencia a la tracción según VSM | |
| (con estiramiento) | = 16 kg/mm ² |
| Alargamiento en la rotura según VSM | |
| (con estiramiento) | = 40 % |
| 20. Temperatura de transición a cristal | |
| (sin estiramiento) | = 95 °C |

Ejemplo 9

- a) Se calentaron a 140° C 1725 g (= 1,0 equivalente) del poliéster J y se mezclaron bien con 155 g (= 1,0 equivalente) de la resina epóxida I. Se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, previamente caldeados a 160° C, y se la sometió a un tratamiento térmico de 16 horas a 160° C. De las placas, de 1 mm de espesor, se troquelaron probetas según VSM y respectivamente ISO, las cuales presentaron las
- 25.

propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción según VSM (sin estiramiento)	=	2,5 kg/mm ²
5.	Alargamiento en la rotura según VSM (sin estiramiento)	=	330 %
	Temperatura de transición a cristal	=	94 °C
	Resistencia a la tracción después de estiramiento a 110°C hasta el 100 % y a 80% C hasta el 300 %	=	18 kg/mm ²
10.	Alargamiento en la rotura después de estiramiento a 110° C y 80° C	=	50 %

b) Empleando 1,0 equivalente de la resina epóxida V en lugar de 1,0 equivalente de la resina epóxida I y procediendo en lo demás en la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 9, a), se obtuvieron probetas con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción según VSM (sin estiramiento)	=	3,5 kg/mm ²
20.	Alargamiento en la rotura según VSM (sin estiramiento)	=	280 %
	Temperatura de conversión a cristal	=	96 °C

Después de estiramiento como en el Ejemplo 9, a), se midieron los índices siguientes:

	Resistencia a la tracción según VSM (con estiramiento)	=	20,0 kg/mm ²
25.	Alargamiento en la rotura según VSM (con estiramiento)	=	35 %

c) Procediendo por otra parte con la misma composición que en el Ejemplo 9, a), pero con adición de 2 g

de "hexilato sódico" en "hexantriol" como acelerador y con un tratamiento térmico de 2 horas a 160° C y 16 horas a 150° C, se midieron las propiedades siguientes:

- | | | | | |
|-----|---|---|------|--------------------|
| 5. | Resistencia a la tracción según VSM después de estiramiento como en el Ejemplo 9, a) | = | 20,0 | kg/mm ² |
| | Alargamiento en la rotura según VSM después de estiramiento como en el Ejemplo 9, a) | = | 35 | % |
| 10. | Temperatura de transición a cristal | = | 99 | °C |

Ejemplo 10

- Se calentaron a 120° C 95,2 g del poliéster D y se trataron con 176 g de éster di-(beta-metilglicidílico) de ácido delta⁴-tetrahidroftálico, de un contenido de epóxido de 5,72 equivalentes epoxídicos por kg (resina epóxida VII) (lo que corresponde a 1,1 equivalentes de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de grupos de ácido carboxílico). Después de breve agitación, se añadieron 0,18 g de 1-metilimidazol, se volvió a agitar bien y, una vez evacuadas las burbujas de aire, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

- | | | | | |
|-----|--|---|-------|--------------------|
| 25. | Temperatura de transición a cristal | = | 88 | °C |
| | Resistencia a la tracción según VSM | = | 225 | kg/cm ² |
| | Alargamiento en la rotura según VSM | = | 400 | % |
| | Resistencia a la tracción después de estiramiento previo en caliente según el Ejemplo 7, a) | = | 1.360 | kg/cm ² |

Alargamiento en la rotura después de
estiramiento = 35 %

Ejemplo 11

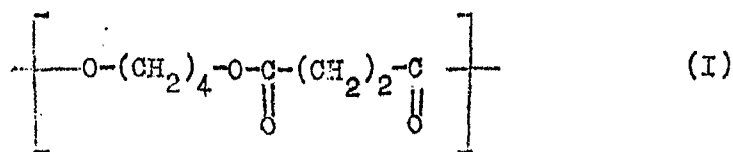
5. Se calentaron a 130° C 315 g del poliéster L y se mezclaron con 15,5 g de la resina epóxida I (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de ácido carboxílico por 1,0 equivalente de grupos de epóxido). Después de añadir 0,15 g de 1-metilimidazol, se volvió a mezclar bien, se eliminaron las burbujas de aire por aplicación de vacío y se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1. Con un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C, se obtuvieron luego cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:
- 10.

Temperatura de transición a cristal = 107 °C
Resistencia a la tracción según VSM = 270 kg/cm²
15. Alargamiento en la rotura según VSM = 35 %

REIVINDICACIONES
=====

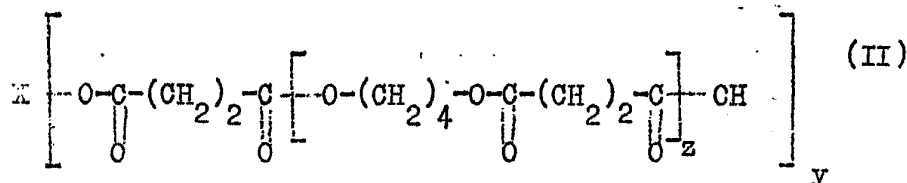
20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 4968/69 del 1.4.69 y 2016/70 del 12.2.70.

25. 1. Procedimiento para la preparación de poliaductos elastoméricos cristalinos, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de poliaducto: a) poliésteres débilmente ramificados, provistos de grupos carboxílicos terminales y con un peso molecular medio de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente, que constan de 99 a 90 porcentajes molares del elemento estructural de la fórmula



5. con b) compuestos diepoxídicos, para lo cual se introducen, por 1 equivalente de grupos epoxídicos, de 0,7 a 1,3, y preferentemente de ,9 a 1,1, equivalentes de grupos carboxílicos.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un poliéster a) de la fórmula media



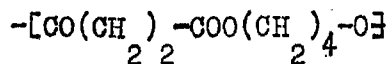
donde

15. X significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos hidroxílicos) de un polialcohol o polifenol y-valente, alifático o cicloalifático;

Y significa un número por valor de 3 a 6, preferentemente 3 ó 4;

20. y la cifra

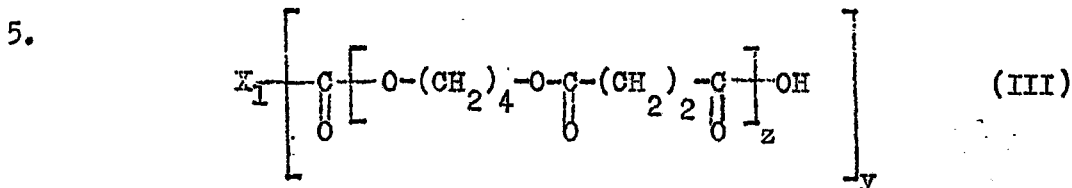
z que indica el número medio de los elementos estructurales



25. por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximada-

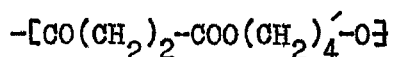
mente.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un poliéster a) de la fórmula media



donde

10. X_1 significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos carboxílicos) de un ácido policarboxílico y-valente, alifático, cicloalifático o aromático;
15. y significa un número por valor de 3 a 6 (preferentemente, 3 ó 4);
20. z , que indica el número medio de los elementos estructurales



25. por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse compuestos diepóxidos b) que tienen en la molécula, por término medio, dos grupos glicídicos o beta-metilglicídicos unidos respectivamente a un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, ca-

racterizado por emplearse, en calidad de compuestos diepóxidos, éteres diglicídicos de dioles o difenoles.

5. 6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse, en calidad de compuestos diepóxidos, ésteres diglicídicos de ácidos dicarboxílicos.

10. 7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse, en calidad de compuestos diepóxidos, compuestos diglicídicos de la serie N-heterocíclica cuyo anillo heterocíclico presenta a lo menos una vez la agrupación $\begin{matrix} -N-C- \\ | \quad | \\ \quad \quad O \end{matrix}$ y en el que ambos grupos glicídicos están ligados directamente con átomos de nitrógeno endocíclicos.

15. 98. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto diepóxido, la 1,1'-metilben-bis-(3-glicidil-5,5-dimetil-hidantoína).

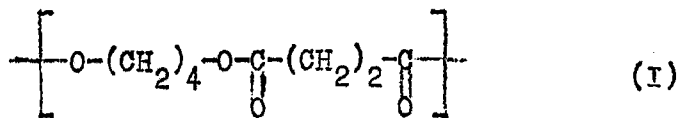
20. 9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto diepóxido, la N(1), N(3)-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoína.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por efectuarse en presencia de acelerador básico la reacción de poliadición.

25. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por emplearse, en calidad de acelerador, una amina terciaria.

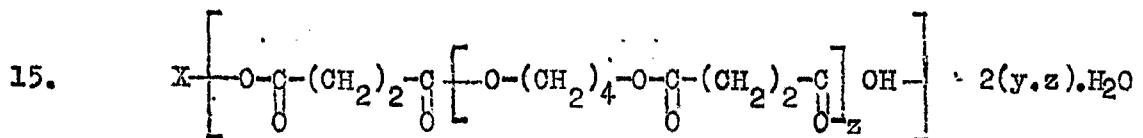
12. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado porque las masas convertibles en caliente en productos sintéticos elastoméricos y cristali-

nos, contienen: a) un poliéster de peso molecular medio 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente, provisto de grupos carboxílicos terminales y débilmente ramificado, que consta de 99 a 90% molar del elemento estructural de la fórmula



y b) un compuesto diepóxido, en la relación de 0,7 a 1,3 equivalentes de grupos carboxílicos, y preferentemente 0,9 a 1,2, equivalentes de grupos carboxílicos, por 1 equivalente de grupos epoxídicos.

13. Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque las masas de moldeo contienen un poliéster a) de la fórmula media

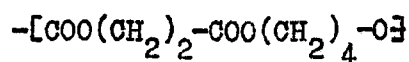


donde

X significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos hidroxílicos) de un polialcohol o polifenol y-valente, alifático o cicloalifático;

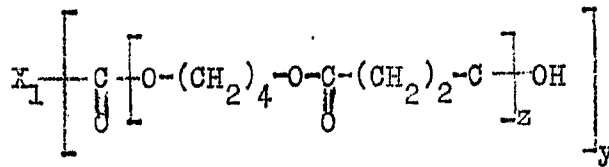
Y significa un número por valor de 3 a 6, preferentemente 3 ó 4;

Z que indica el número medio de los elementos estructurales



por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente.

5. 14. Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado, porque las masas de moldeo contienen un poliéster a) de la fórmula



10. donde

X_1 significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos carboxílicos) de un ácido policarboxílico y-valente, alifático, cicloalifático o aromático;

15. y significa un número por valor de 3 a 6 (preferentemente, 3 o 4);

y la cifra

z' que indica el número medio de los elementos estructurales

20. $-\text{[CO}(\text{CH}_2)_2\text{-COO}(\text{CH}_2)_4\text{-]}$

por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente.

25. 15. Procedimiento, según las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por el hecho de que las masas de

moldeo contienen compuestos diepóxidos b) que tienen en la molécula, por término medio, dos grupos glicidílicos o betametilglicidílicos unidos cada uno a un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno.

5. 16. Procedimiento, según la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que las masas de moldeo se caracterizan por contener, en calidad de compuestos diepóxidos, ésteres diglicidílicos de dioles o difenoles.
10. 17. Procedimiento, según la reivindicación 15, caracterizado porque las masas de moldeo, contienen, en calidad de compuestos diepóxidos, ésteres diglicidílicos de ácidos dicarboxílicos.
15. 18. Procedimiento, según la reivindicación 15, caracterizado porque las masas de moldeo, contienen, en calidad de compuestos diepóxidos, compuestos diglicidílicos de la serie N-heterocíclica cuyo anillo heterocíclico presenta a lo menos una vez la agrupación $\begin{array}{c} \text{-N-C-} \\ | \quad || \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ y en el que ambos grupos diglicidílicos están ligados directamente con átomos de nitrógeno endocíclicos.
20. 19. Procedimiento, según la reivindicación 18, caracterizado porque las masas de moldeo contienen, en concepto de compuesto diepóxido, la 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,5-dimetilhidantoína).
25. 20. Procedimiento, según la reivindicación 18, caracterizado porque las masas de moldeo contienen, en concepto de compuesto diepóxido, la N(1), N(3)-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína.
21. Procedimiento, según las reivindicaciones 12

a 18, caracterizado, porque las masas de moldeo contienen además un acelerador básico.

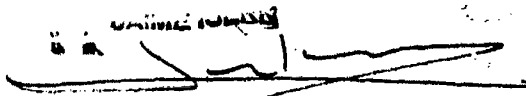
22. Procedimiento, según la reivindicación 21, caracterizado porque las masas de moldeo contienen, en concepto de acelerador, una amina terciaria.

23. Procedimiento para la preparación de poliaductos elastoméricos cristalinos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 45 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 31 de Marzo de 1970

p.a.


Firmado: JOSE F. NIETO