

381489



Case 6813/E

RECC.	CONICA
CLASIFICACION	C.
CLASE	C-08
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 NUEVOS ADUCTOS
PROVISTOS DE GRUPOS EPOXIDICOS", a favor de la firma suiza
CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe por la patente norteamericana 3 027 279 que mediante el endurecimiento de productos de poliadición a base de poliésteres ácidos, lineales o ramificados, y compuestos epoxídicos pueden lograrse productos sintéticos flexibles y hasta con elasticidad de goma. Se obtienen así polímeros tanto más flexibles cuanto más móvil es el componente de poliéster y cuanto mayor es la proporción del poliéster en el producto endurecido.

Los productos de poliadición endurecidos se comportan, o bien con elasticidad viscosa, o bien con elasti-

**POOR
QUALITY**

381489



5. ciedad de goma. Los productos que tienen elasticidad viscosa a la temperatura del ambiente muestran tenacidad regularmente buena, pero presentan en sus propiedades físicas fuerte dependencia de la temperatura, es decir, a temperaturas bajas estos productos son quebradizos y a temperaturas un poco altas estos productos de elasticidad viscosa pasan al estado de elasticidad de goma, asumiendo menor resistencia mecánica. En la zona de transición, y respectivamente en el estado de elasticidad viscosa, los polímeros no muestran deformación elástica, es decir, la deformación es muy dependiente del tiempo. Los productos con elasticidad de goma a la temperatura del ambiente son siempre muy blandos y presentan poca firmeza además de resistencia a la entalla extraordinariamente baja.

15. Ahora se ha descubierto que por proprolongación de compuestos poliepoxídicos, y particularmente de ciertos poliepóxidos cicloalifáticos y heterocíclicos, con poliésteres ácidos lineales a base de ácido succínico o anhídrido succínico y butandiol-(1,4) en determinadas proporciones

20. cuantitativas estequiométricas, se llega a nuevas resinas epóxicas flexibilizadas y endurecibles, las cuales, por endurecimiento con endurecedores corrientes para las resinas epóxicas (como anhídridos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, poliaminas o catalizadores del endurecimiento), pueden transformarse en materias de moldeo elastómeras y cristalinas,

25. que presentan dureza y tenacidad mucho mayores y



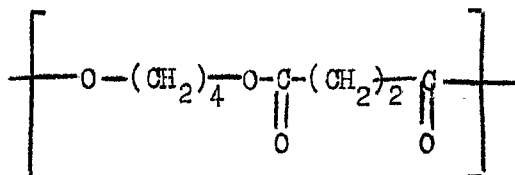
38 1489

asimismo 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 índices de 2000 kg/cm², la cual no podría conseguirse, ni siquiera aproximadamente, en las materias de moldeo a base de los sistemas conocidos hasta ahora de resinas epóxicas endurecibles.

5.

Los poliésteres a base de ácido succínico y butan-
diol-(1,4), provistos de grupos carboxílicos terminales, que se emplean para la prepolongación de los compuestos polie-
poxídicos, deben ser de cadena relativamente larga, es decir, el elemento estructural iterativo de la fórmula

10.



15.

debe aparecer en la cadena a lo menos seis veces.

Normalmente, el peso molecular medio del poliéster es a lo menos de 1150 a 14 000 aproximadamente. Además, para la prepolongación deben introducirse, por 1 equivalente de grupos de epóxido del compuesto poliepoxicado, de 0,1 a 0,65, a lo sumo, equivalentes de grupos carboxílicos del poliéster ácido. Los mejores resultados se logran con el empleo de 0,4 a 0,6, a lo sumo, equivalentes de gru-

20.

381489

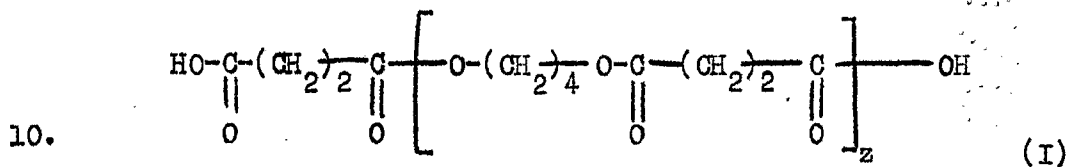


pos carboxílicos del poliéster ácido.

Objeto del invento que aquí se expone son por lo tanto nuevos aductos provistos de grupos epoxídicos, a base de compuestos poliepoxídicos y poliésteres ácidos lineales,

5. caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de aducto:

a) poliésteres lineales provistos de grupos carboxílicos terminales, de la fórmula media



en la que

z significa un número por valor de 6 a lo menos, de 6 a 80 por lo general y preferentemente de 9 a 40,

15. con

b) compuestos diepoxídicos, y preferentemente compuestos diglicidílicos o di-(beta-metilglicidílicos) cuyos grupos glicidílicos o beta-metilglicidílicos están unidos a heteroátomos (como, sobre todo, oxígeno, azufre o nitrógeno),

20.

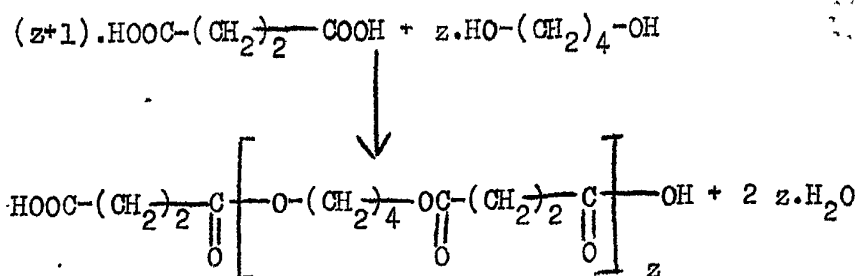
introduciendo, por 1 equivalente de grupos de epóxido, 0,1 hasta 0,65 a lo sumo, y preferentemente 0,4 hasta 0,6 a lo sumo, equivalentes de grupos carboxílicos.

381489

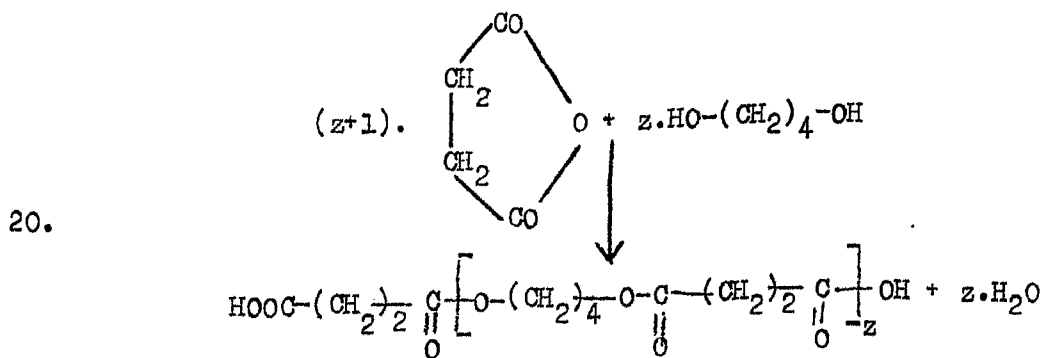


5. La preparación del poliéster lineal a) de ácido succínico y butan-1,4-diol y provisto de grupos terminales carboxílicos se efectúa de ordinario por el procedimiento de fusión, depositando las materias primas en las proporciones cuantitativas correspondientes y dejándolas reaccionar bajo atmósfera de nitrógeno y a unos 150 a 160° C hasta que se llega al peso teórico de equivalentes de ácido.

10. La preparación del poliéster de ácido succínico y butan-1,4-diol provisto de grupos terminales carboxílicos se efectúa según la ecuación siguiente:



15. En lugar de ácido succínico, puede introducirse igualmente anhídrido succínico, según esta ecuación:





381489

Los poliésteres de la fórmula (I), a base de ácido succínico y butan-1,4-diol, tienen un peso molecular medio de 1150 aproximadamente, a lo menos, y preferentemente de 1600 aproximadamente a 7000 aproximadamente. Los productos técnicos contienen todavía pequeñas proporciones de poliésteres con grupos terminales tanto carboxílicos como hidroxílicos.

En los poliésteres puede estar también intracóndensada una pequeña proporción de otro ácido dicarboxílico (como, por ejemplo, el ácido glutárico o el ácido adípico) y/o de otro diol (como, por ejemplo, el propandiol o el hexandiol); pero con tal modificación generalmente se empeoran las propiedades técnicas de los productos sintéticos cristalinos o se disminuye su punto de transición a cristal.

Se ha demostrado ventajoso, cuando se emplea anhídrido succínico para la preparación de los poliésteres, añadir a la mezcla reaccional un catalizador básico. Se suscita así una adición uniforme del butandiol al anhídrido.

En calidad de catalizadores se emplean preferentemente aminas terciarias, las cuales se vuelven a separar en su mayor parte durante el tratamiento en vacío. En este aspecto ha demostrado ser favorable particularmente la piridina.

Para la preparación de los aductos a base de compuestos poliepoxídicos y poliésteres ácidos lineales y pro-



38 1489

vistos de grupos epoxídicos, se introducen, por el equivalente de grupos de epóxido, 0,1 a 0,65, y preferentemente 0,4 a 0,6, equivalentes de grupos carboxílicos del poliéster ácido. Por lo general esto se efectúa por simple fusión

5. conjunta del compuesto poliepoxídico con los poliésteres ácidos de la fórmula (I), en las proporciones cuantitativas estequiométricas prescritas. Normalmente se actúa aquí en el intervalo de temperatura de 100 a 200° C, y preferentemente de 130 a 180° C.

10. En calidad de compuestos diepoxídicos b) para la preparación de los nuevos aductos provistos de grupos epoxídicos, entran en cuenta sobre todo los que tienen por término medio dos grupos glicidílicos, beta-metilglicidílicos, beta-metilglicidílicos o 2,3-epoxiciclopentílicos ligados cada uno a un heteroátomo (por ejemplo, azufre, pero preferentemente oxígeno o nitrógeno). Asimismo son aptos para la preparación de los nuevos aductos provistos de grupos epoxídicos los compuestos de poliepóxido cicloalifáticos que presentan a lo menos un grupo 1,2-epoxídico situado junto a un anillo pentagonal o hexagonal carbocíclico.
- 15.
- 20.

En calidad de compuestos diepoxídicos apropiados cabe mencionar, por ejemplo:

- el éter bis-(2,3-epoxiciclopentílico);
 - los éteres diglicidílicos de alcoholes alifáticos bivalentes, como
- 25.

381489



- el 1,4-butandiol,
o de polialquilenglicoles, como
los polipropilenglicoles;
- los éteres diglicidílicos de dioles cicloalifáticos,
5. como
el 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano,
o también de dioles, como
el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3,
el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexano,
10. el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y
la cis- y trans-quinita;
- los éteres diglicidílicos de fenoles bivalentes,
como
la resorcina,
15. el bis-(p-hidroxifenil)-metano,
el 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano (= di-
metano) y
el 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dibromofenil)-
propano;
20. - los éteres bis-(beta-metilglicidílicos) de los
alcoholes bivalentes o fenoles bivalentes indi-
cados antes;
- los ésteres diglicidílicos de ácidos carboxílicos
bivalentes, como
25. el ácido adípico,
el ácido sebácico,
el ácido ftálico;

381489

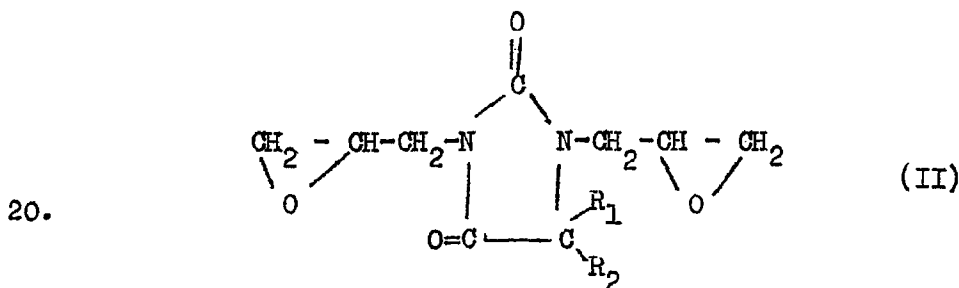


- 5. el ácido tereftálico,
- el ácido delta⁴-tetrahydroftálico,
- el ácido 4-metil-delta⁴-tetrahydroftálico,
- el ácido hexahydroftálico,
- el ácido 4-metil-hexahydroftálico,
- el ácido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahydroftálico y
- el ácido 4-metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahydroftálico;

- 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.

- 15. En calidad de compuestos diglicidílicos de la serie heterocíclica cabe citar especialmente:

- Los compuestos N,N'-glicidílicos de la fórmula



en la que

- 25. R₁ y R₂ significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4

381489



átomos de carbono.

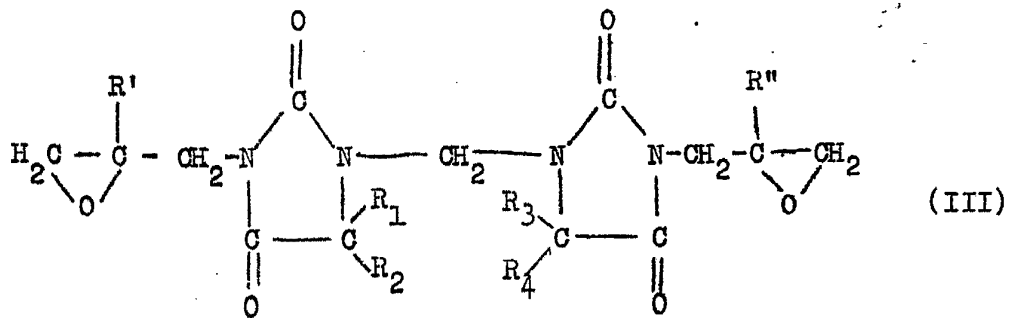
Representantes de esta clase de compuestos son,
por ejemplo:

- la 1,3-diglicidil-hidantoína,
 - 5. la 1,3-diglicidil-5-metil-5-etil-hidantoína
- y en particular

la 1,3-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína y
la 1,3-diglicidil-5-isopropil-hidantoína.

- Los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula

10.



15.

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 6 átomos de carbono,

mientras que

20.

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

Representantes de esta clase de compuestos son,
por ejemplo:

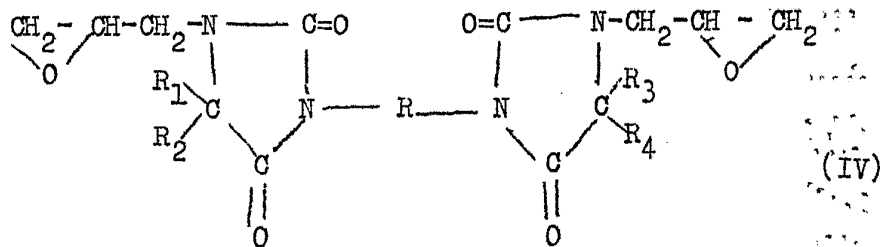


381489

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

el bis-(3-[beta-metilglicidil]-5,5-dimetil-hidantoinil-1)-metano.

5. - Los compuestos N,N'-diglicidílicos de la fórmula



10. en la que

R es un radical alifático, cicloalifático o aralifático,

mientras que

R₁, R₂, R₃ y R₄ significan cada uno un átomo de hidrógeno

15. o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono.

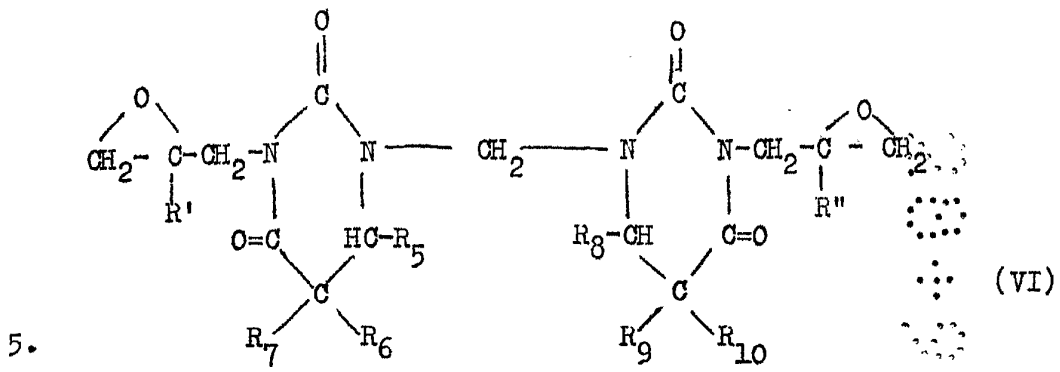
Representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

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

20.

el 1,4-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-butano y

el éter beta,beta'-bis-(1-glicidil-5,5-dimetil-



en la que

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

mientras que

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

15. Representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

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

y

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

20.

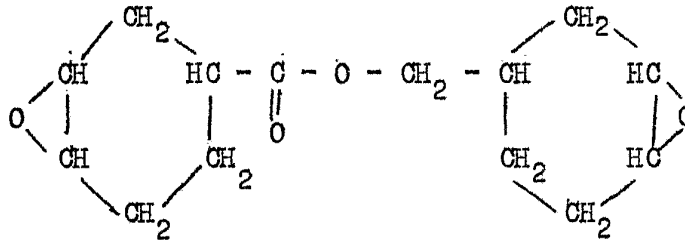
Entre las resinas epóxidas cicloalifáticas, igualmente apropiadas, que tienen un grupo 1,2-epoxídico situado junto a un anillo carbocíclico cabe señalar, por ejemplo,

381489



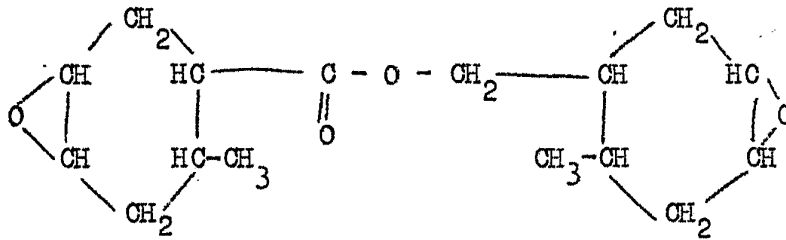
las de las fórmulas:

5.



(= carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxi-ciclohexano),

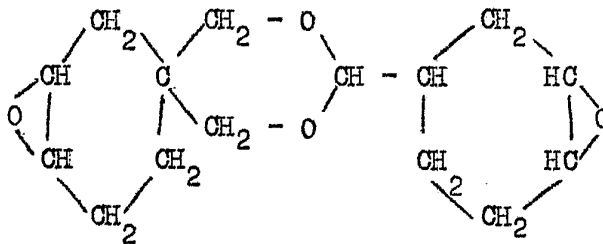
10.



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

y

15.



20.

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

381489



Como es lógico, pueden emplearse también mezclas de las resinas epóxicas que se han reseñado antes.

- Los aductos de este invento, provistos de grupos epoxídicos, reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos poliepoxídicos. Por lo tanto, se los puede reticular por adición de dichos endurecedores, de la misma manera que otros compuestos epoxídicos polifuncionales. En calidad de tales endurecedores conocidos entran en cuenta, por ejemplo, las poliaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas, los anhídridos policarboxílicos alifáticos, hidroaromáticos y aromáticos y asimismo catalizadores del endurecimiento como las aminas terciarias o los complejos de trifluoruro de boro.
- 5.
- 10.

- Endurecedores empleados con preferencia son, por ejemplo, los anhídridos policarboxílicos cicloalifáticos, como:
- 15.

- el anhídrido delta⁴-tetrahidroftálico,
el anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico,
el anhídrido hexahidroftálico,
20. el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
el anhídrido 4-metil-3,6-endometilen-delta⁴-
tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic)
y
25. el aducto de Diels-Alder a base de 2 moles
de anhídrido maleico y 1 mol de 1,4-6-(ciclo-

38 1489



- pentadienil)-2-buteno,
el anhídrido trimelítico o
el dianhídrido piromelítico,
el anhídrido ftálico,
5. el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-
endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
el anhídrido succínico,
el anhídrido adípico,
el anhídrido acelaico,
10. el anhídrido sebácico,
el anhídrido maleico,
el anhídrido dodecenilsuccínico
y asimismo mezclas de dichos anhídridos.

- Otra clase preferida de endurecedores son las poli-
15. aminas alifáticas; poliaminas de esta índole apropiadas
son:

- el 1,2-diaminociclohexano,
el 1,4-diaminociclohexano,
el 1,3-diaminociclohexano,
20. el 1,2-diamino-4-etilciclohexano,
el 1,4-diamino-3,6-dietilciclohexano,
el 1,4-bis-(metilamino)-ciclohexano,
la dodecahidrobencidina,
la N-ciclohexil-propilen-diamina-1,3,
25. la N-ciclohexiletildiamina,
la N,N'-diciclohexil-propilendiamina-1,3,

381489



- la N,N'-diciclohexil-dietilentriamina,
el 1,8-diamino-p-mentano,
así como, en particular,
el 4,4'-diaminodiciclohexilmetano,
5. el 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano,
el 2,2-bis-(4'-aminociclohexil)-propano,
el 1-amino-2-aminometil-ciclopentano
y sobre todo
10. la 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexilamina
(= isofofondiamina).
- Son aptos además como endurecedores:
- aminas alifáticas, como
la monoetanolamina,
la etilendiamina,
15. la hexametilendiamina,
la trimetilhexametilendiamina,
la dietilentriamina,
la trietilentetramina,
la tetraetilenpentamina,
20. la N,N-dimetilpropilendiamina-1,3 y
la N,N-dietilpropilendiamina-1,3;
- aminas aromáticas o aralifáticas, como
la bencidina,
la o-fenilendiamina,
25. la m-fenilendiamina,
la p-fenilendiamina,

381489



- el 4,4'-diaminodifenilmetano,
la 4,4'-diaminodifenilamina,
el 4,4'-diaminodifenildimetilmetano,
la sulfona o el óxido de 4,4'-diaminodifenilo,
5. la 4,4'-diaminodifenilurea,
el 2,2'-diaminodifenilmetano,
la N-fenilpropilendiamina,
el bis-(beta-aminoetil)-durol,
el 1,4-bis-(beta-aminoetil)-benceno,
10. la o-xililendiamina,
la p-xililendiamina y
la m-xililendiamina,
- bases Mannich, como
el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;
15. - la beta-aminoetil-piperacina;
- los aductos de acrilonitrilo o monoepóxido
(como óxido de etileno u óxido de propileno) a
polialquilenpoliaminas (como la dietilentriamina o
la trietilentetramina);
20. - los aductos a base de poliaminas (como la dietilen-
triamina o la trietilentetramina) en exceso y
poliepóxidos (como los éteres poliglicidílicos de
bisfenol A);
- las cetiminas, por ejemplo a base de acetona o meti-
25. letilcetona y bis-(p-aminofenil)-metano;
- los aductos de monofenoles o polifenoles y polia-

381489



minas;

- 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);
- los polisulfuros polímeros (THIOKOL);
- la dicianidamida, las resinas de anilina y formaldehído;
- 10. - los fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano las resinas de fenol-formaldehído;
- el trifluoruro de boro y sus complejos y los complejos de BF_3 -amina (por ejemplo, el complejo de BF_3 -monoetilamina);
- 15. - el complejo de acetoacetanilida- BF_2 ;
- el ácido fosfórico; y
- el fosfito de trifenilo.

20. En el endurecimiento pueden incluirse además aceleradores del endurecimiento, particularmente cuando se emplean como endurecedores poliamidas, polisulfuros poliméricos dicianidamida o anhídridos policarboxílicos. Aceleradores de esta índole son, por ejemplo: las aminas terciarias, sus sales o los compuestos amónicos cuaternarios,

25.

381489



5. como el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, la bencildi-
metilamina, el 2-etil-4-metil-imidazol y el fenolato de tria-
milamonio; los acilatos de estaño bivalente, como el octoa-
to de estaño bivalente, o los alcoholatos de metal alcalino,
como el hexantriolato sódico.

10. En el endurecimiento de los aductos de este invento,
provistos de grupos epoxídicos, con anhídridos carboxílicos
se emplean convenientemente, por 1 equivalente-gramo de gru-
pos de epóxido, de 0,5 a 1,2 equivalentes-gramo de grupos
de anhídrido.

15. La expresión "endurecimiento", en la forma como
aquí se usa, significa la conversión de los diepóxidos cita-
dos antes 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 la-
minados, o en estructuras superficiales, como películas de
barniz o revestimientos.

20. Objeto del invento que aquí se expone son por lo
tanto también mezclas endurecibles aptas para la prepara-
ción 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 pa-
ra las resinas epoxidas, como una poliamida o un anhídrido
25. policarboxílico.

381489



Los aductos de este invento, lo mismo que la mayoría de las mezclas de resina de aducto/endurecedor, son cristalinos a la temperatura del ambiente y tienen una temperatura sorprendentemente alta de conversión a cristal.

5. Estos aductos son pues sumamente aptos para usar como masas para prensa, polvos para sinterización por turbulencia, resinas laminables para la fabricación de tejidos preimpregnados de almacenamiento estable ("prepregs") o aglomerantes, ya que las mezclas de resina y endurecedor tienen, a causa de la cristalinidad de los aductos, estabilidad de almacenamiento asombrosamente alta. No obstante, las mezclas de resina y endurecedor son también elaborables por el procedimiento de colada en impregnación. Por ejemplo, pueden colarse envolventemente objetos metálicos con lo que el revestimiento gomoso queda bien adherido al metal.
- 10.
- 15.

- 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.
- 20.

- 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. Como
- 25.

381489



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

- Estas mezclas endurecibles pueden, en estado de relleno o sin relleno, servir especialmente de resinas para lami-
15. nación, resinas de inmersión, resinas de impregnación, resinas de colada o masas de embutición y aislamiento para la electrotecnia. Pueden emplearse además con buen resultado para los otros campos de la técnica en que se utilizan las resinas epóxicas usuales; por ejemplo, como aglutinantes,
20. materias adhesivas, pinturas, barnices, masas para prensa y polvos de sinterización.

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

- Para la preparación de aductos con grupos epoxídicos
25. que se describe en los ejemplos, se utilizaron los poliéster-

381489



res ácidos siguientes:

Poliéster A

5. Se mezclaron 1100,8 g (11 moles) de anhídrido succí-
nico, 901,2 g (10 moles) de butan-1,4-diol y 0,8 cc de pi-
ridina y se calentó la mezcla, con lo cual apareció a 130°
C ligera reacción exotérmica. Mediante calentamiento adi-
cional, se calentó la mezcla reaccional hasta 150° C y se la
dejó reaccionar bajo atmósfera de nitrógeno y en agitación
durante 10 horas, a 150-160° C. Luego se prosiguió todavía
10. la reacción a la misma temperatura y en vacío de chorro de
agua (10-12 mm de Hg), durante 10 horas. Resultó un poli-
éster cristalino, con un peso de equivalentes de ácido de
884 (en teoría, 911) y una temperatura de fusión de 107° C
(medida con el calorímetro explorador diferencial, DSC).

15. Poliéster B

20. Se mezclan 434,3 g (4,34 moles) de anhídrido succí-
nico y 384,3 g (4,20 moles + 1 % de exceso) de butan-1,4-
diol (lo que corresponde a una relación de anhídrido a butan-
diol de 31:30), se añaden 0,5 cc de piridina y se calienta
a 140° C. Luego se aumenta la temperatura en el curso de
tres horas hasta 160-165° C y se deja reaccionar por 8 horas
bajo atmósfera de nitrógeno y por 36 horas más en vacío de
chorro de agua (12 Torr). El poliéster constituye un pro-
ducto cristalino, con un peso de equivalentes de ácido de

381489



2645 (en teoría, 2632,9) y un punto de fusión de 117° C (medido en el calorímetro explorador diferencial).

Poliéster C

5. Se mezclan 420,3 g (4,20 moles) de anhídrido succínico y 360,5 g (4,0 moles) de butan-1,4-diol (lo que corresponde a una relación de anhídrido a diol de 21:20), se añaden 0,5 cc de piridina y se calienta por 25 horas en vacío de chorro de agua (12 mm de Hg) y a 160-165° C. El producto resultante tiene un peso de equivalentes de ácido de 1714
10. (en teoría, 1771,9) y un punto de fusión (medido en el calorímetro explorador diferencial) de 116° C.

Poliéster D

15. Se mezclaron en 165 g (7,65 moles) de anhídrido succínico y 695 g (7,49 moles + 3 % de exceso) de butan-1,4-diol (lo que corresponde a una relación de ácido succínico a butandiol de 51:50) y se trató la mezcla con 2 g de metilimidazol. A continuación se calentó a 160-170° C, con lo que se inició un rápido desdoblamiento de agua.

20. Se dejó reaccionar la mezcla a 170° C hasta que el peso de equivalentes de ácido ya no subió más, y al cabo de 96 horas se habían desdoblado 138 cc de agua y el peso de equivalentes de ácido era de 4650 (en teoría, 4341). Después del enfriamiento, el producto constituía una masa cristalina de punto de fusión 114° C.

38 1489



Preparación de cuerpos de moldeo

- Para averiguar la resistencia a la tracción, o bien se colaron placas de 1 mm de espesor, de las que se recortaron probetas nº 2 según ISO R 527, las cuales se ensayaron según ISO, o bien se prepararon directamente probetas de 4 mm de espesor, según DIN 16 946, hoja 1, o respectivamente DIN 53 455, forma de muestra 5, y se ensayaron según esta norma con una velocidad de desgarro de 50 mm por minuto.
- 5.
10. La temperatura de transición a cristal (TTC) se determinó con un "Calorímetro explorador diferencial" (DSC 1) de la firma Perkin Elmer, con una velocidad de calentamiento de 8° C por minuto. Cuando se calienta con velocidad uniforme una resina, se produce, al fundirse los cristales, una intensa absorción de energía por parte de la resina dentro de un intervalo de temperatura relativamente pequeño. La temperatura a la cual es mayor la absorción de energía (máximo de la desviación endotérmica) se designa como temperatura de transición a cristal (TTC).
- 15.

381489



Ejemplo 1

- Se agitaron a 140° C y bajo atmósfera de nitrógeno durante tres horas, 221 g del poliéster A con 112,5 g de éster diglicídico de ácido delta⁴-tetrahidroftálico de un contenido de epóxido de 6,45 equivalentes epoxídicos por kg (resina epóxida I) (lo que corresponde a 3,0 equivalentes de grupos epoxídicos por 1,0 equivalente de grupos carboxílicos). Se obtuvo un producto de reacción cristalino, con un contenido de epóxido de 1,055 equivalentes epoxídicos por kg y una TTC de 99° C.
5. (Aducto I).
- 10.

Endurecimiento:

- Se calentaron a 120° C 94,8 g del aducto I y se mezclaron bien con 14,8 g de anhídrido ftálico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de grupos de anhídrido) y 0,95 g de una solución al 6 % del alcoholato sódico de 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano (que en lo que sigue se designa por brevedad como "hexilato sódico") en 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano (que en lo que designa por brevedad como "hexantriol"). A continuación se trató la mezcla brevemente en vacío, para eliminar las burbujas de aire, y luego se la coló en moldes de aluminio de 135 x 135 x 1 mm, previamente caldeados y tratados con un desmoldeador. Al cabo de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se
- 15.
- 20.

381489



obtuvieron cuerpos de moldeo cristalinos y con elasticidad de goma, que presentaban las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción según		
	ISO R 527	=	150 kg/cm ²
5.	Alargamiento en la rotura según		
	ISO R 527	=	210 %

Ejemplo 2

Se agitaron en atmósfera de nitrógeno y a 140° C, durante tres horas, 529 g del poliéster B con 62 g de la resina epóxida I (lo que corresponde a 1 equivalente de grupos de carboxilo por 2 equivalentes de grupos de epóxido). Se obtuvo un aducto blanco, cristalino a la temperatura del ambiente (aducto II) y con las propiedades siguientes:

15.	Contenido de epóxido	=	0,334 equivalentes epoxídicos / kg
	Peso de equivalentes de ácido	=	15 000
20.	TTC	=	115° C (máximo secundario en 96° C)



38 1489

Endurecimiento:

5. a) Se calentaron a 140° C 100 g del aducto II y se mezclaron bien con 4,9 g de anhídrido ftálico (lo que corresponde a 1 equivalente de anhídrico por 1 equivalente de grupos epoxídicos). Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, previamente caldeados, y se la sometió a un tratamiento térmico a 140° C durante 16 horas. Se obtuvieron cuerpos de moldeo cristalinos con las propiedades siguientes:

- | | | |
|-----|--|--------------------------|
| 10. | Resistencia a la tracción según
ISO R 527 (1 mm) | = 330 kg/cm ² |
| | Alargamiento en la rotura según
ISO | = 400 % |
| 15. | Resistencia a la tracción según
DIN 53 455 (4 mm) | = 290 kg/cm ² |
| | Alargamiento en la rotura según
DIN | = 250 % |
| | TTC | = 109° C |

20. b) Empleando 1,0 equivalente de anhídrido de metilnadic en lugar de 1,0 equivalente de anhídrido ftálico y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en a) de este ejemplo, se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

- | | | |
|-----|---|--------------------------|
| 25. | Resistencia a la tracción
según ISO R 527 (1 mm) | = 370 kg/cm ² |
|-----|---|--------------------------|



381489

	Alargamiento en la rotura según ISO	=	400 %
	Resistencia a la tracción según DIN 53455 (4 mm)	=	290 kg/cm ²
5.	Alargamiento en la rotura según DIN	=	250 %
	TTC	=	108° C

10. Los cuerpos de moldeo, del tipo de goma dura, presentan extraordinaria tenacidad y además una temperatura de transición a cristal asombrosamente alta.

Ejemplo 3

15. Se agitaron a 140° C durante 3 horas 514 g del poliéster C con 93 g de la resina epóxida I (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de carboxilo por 2,0 equivalentes de grupos de epóxido). Se obtuvo un aducto cristalino (aducto III), blanco a la temperatura del ambiente y con las propiedades siguientes:

	Contenido de epóxido	=	0,42 equivalentes epoxídicos/kg
20.	TTC	=	112° C (máximo secundario en 104° C)

381489



Endurecimiento:

- a) Se calentaron a 130° C 238 g del aducto III y se mezclaron bien con 14,8 g de anhídrido ftálico (1,0 que corresponde a 1,0 equivalente de anhídrido por 0,1 equivalente de epóxido). Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, previamente caldeados, y se la sometió a un tratamiento térmico de 140° C durante 16 horas. Se obtuvieron cuerpos de moldeo cristalinos, del tipo de goma dura, con las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción
según ISO R 527 (1 mm) = 262 kg/cm²
Alargamiento en la rotura
según ISO = 250 %

15. Se calentaron a 120° C algunos cuerpos de tracción, se alargaron hasta el 100 % y luego se enfriaron despacio en estado de estiramiento. Mientras se iniciaba la cristalización, se estiraron hasta el 400 % de alargamiento y se enfriaron en tensión. Las próbetas así estiradas presentaron las propiedades mecánicas siguientes:

Resistencia a la tracción según
ISO = 1500 kg/cm²
Alargamiento en la rotura
según ISO R 527 = 50 %

38 1489



- Resistencia a la tracción
según DIN 53 455 (4 mm, sin
estirar) = 240 kg/cm²
5. Alargamiento en la rotura
según DIN 53 455 = 210 %
- TTC = 97^o C

10. b) Empleando 1,0 equivalente de anhídrido dodecenil-
succínico en lugar de 1,0 equivalente de anhídrido ftáli-
co y procediendo en lo demás con la misma composición y
elaboración que en a) de este ejemplo, se obtuvieron cuer-
pos de moldeo con las propiedades siguientes:

- Resistencia a la tracción según
ISO R 527 (1 mm) = 230 kg/cm²
15. Alargamiento en la rotura según
ISO R 527 = 210 %
- TTC = 98^o C

20. c) Empleando 4,95 g de diaminodifenilmetano como en-
durecedor y procediendo por lo demás con la misma elabora-
ción que en a) de este ejemplo, se obtuvieron cuerpos de
moldeo con las propiedades siguientes:

- Resistencia a la tracción según ISO
R 527 (1 mm) = 300 kg/cm²
- Alargamiento en la rotura según
ISO R 527 = 320 %



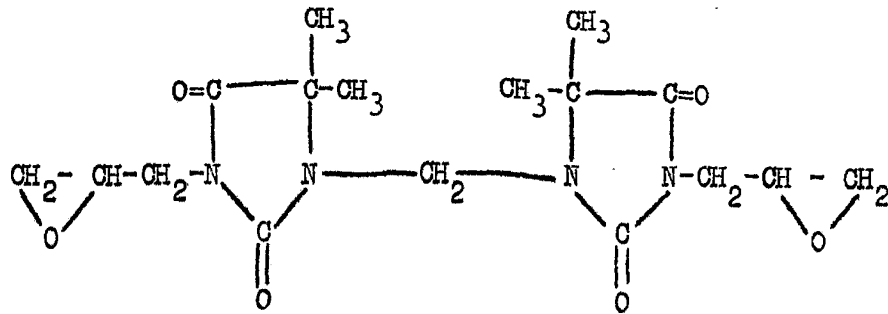
381489

	Resistencia a la tracción		
	según DIN 53 455 (4 mm)	=	260 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura		
	según DIN 53 455	=	230 %
5.	TTC	=	107 %

Ejemplo 4

Se agitaron a 140° C y bajo atmósfera de nitrógeno 884 g (1,0 equivalente) del poliéster A con 384 g (2,0 equivalentes) del compuesto N,N'-diglicídico de la fórmula siguiente:

10.



15.

de un contenido de epóxido de 5,07 equivalentes epoxídicos por kg (resina epóxida II) (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos carboxílicos por 2,0 equivalente de grupos epoxídicos), durante 3 horas. Se obtuvo un producto de reacción cristalino a la temperatura del ambiente, con un contenido de epóxido de 0,669 equivalentes epoxídicos por kg y una TTC de 103° (Aducto IV).

20.



381489

Endurecimiento:

5. a) Se calentaron a 110° C 149,5 g del aducto IV y se mezclaron bien con 15,4 g de anhídrido hexahidroftálico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de grupos de anhídrido) y 1,5 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol", se sometió la mezcla a tratamiento de vacío y se la coló en los moldes del Ejemplo 1. Después de un tratamiento térmico, se obtuvieron cuerpos de moldeo
10. cristalinos, con elasticidad de goma y con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción según	
	ISO R 527	= 190 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura	
15.	según ISO R 527	= 300 %
	TTC	= 83°C

20. b) Endureciendo el aducto IV con 1,0 equivalente de anhídrido de metilnadic (en lugar de 1,0 equivalente de anhídrido hexahidroftálico) y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en a) de este ejemplo, se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción según ISO	
	R 527	= 220 kg/cm ²



581489

Alargamiento en la rotura

según ISO R 527	=	330	%
TTC	=	89	°C

5. c) Se calentaron a 110° C 149,5 g del aducto IV y se mezclaron bien con 4,95 g de 4,4'-diaminodifenilmetano (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de átomos activos de hidrógeno ligados a nitrógeno). Después de breve tratamiento en vacío se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, caldeados previamente, y con un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:
- 10.

Resistencia a la tracción según

ISO R 527	=	250	kg/cm ²
-----------	---	-----	--------------------

15. Alargamiento en la rotura

según ISO R 527	=	100	%
TTC	=	89	°C

20. d) Se calentaron a 140° C 105 g del aducto IV y se mezclaron con 120,2 g de un poliéster ácido, débilmente ramificado, que se había preparado a base de 13,8 g de glicerina, 283,4 g de butandiol 1,4 y 360,0 g de anhídrido succínico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de carboxilo por 1,0 equivalente de grupos de epóxido). Después del enfriamiento hasta 120° C, se mezcló bien con
25. 0,25 g de 1-metilimidazol. A continuación se sometió la



381489

mezcla a breve tratamiento de vacío y se la coló en los moldes del Ejemplo 1, previamente caldeados. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C, se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

5. Resistencia a la tracción según.
- | | | | |
|---|---|-----|--------------------|
| ISO R 527 | = | 270 | kg/cm ² |
| Alargamiento en la rotura según ISO R 527 | = | 400 | % |
| TTC | = | 97 | °C |

10. En otra prueba se calentaron los cuerpos de tracción a 110° C y se los estiró a esta temperatura hasta el 100 %. Estando así estirados, se los enfrió despacio y se los volvió a estirar hasta el 400 % aproximadamente al iniciarse la cristalización. Estos cuerpos de tracción
15. estirados presentaron a la temperatura del ambiente las propiedades siguientes:

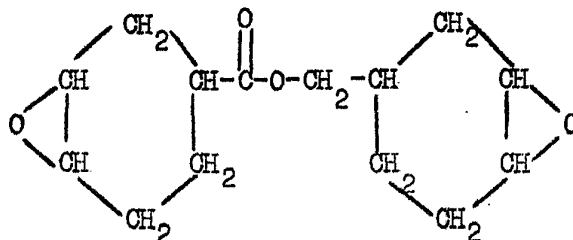
- | | | | |
|---|---|------|--------------------|
| Resistencia a la tracción según ISO R 527 | = | 1800 | kg/cm ² |
| Alargamiento en la rotura según ISO R 527 | = | 80 | % |

Ejemplo 5

Se calentaron a 140° C, durante tres horas, 221 g del poliéster A con 88,1 g del compuesto diepoxídico, líquido a la temperatura del ambiente de la fórmula



381489



5. (carboxilato de 3',4'-epoxioxiciclohexilmetil-3,4-epoxici-
clohexano), de un contenido de epóxido de 7,1 equivalentes
epoxídicos por kg (resina epóxida III) (lo que correspon-
de a 2,5 equivalentes de grupos de epóxido por 1,0 equi-
valente de grupos de carboxilo). El producto de la reac-
ción, cristalino, tenía un contenido de epóxido de 0,845
10. equivalentes epoxídicos por kg y una TTC de 99° C (Aducto
V).

Endurecimiento:

- a) Se calentaron a 130° C 118,3 g del aducto V y
15. se mezclaron bien con 61,9 g del poliéster A, 4,62 g de
anhídrido hexahidroftálico (lo que corresponde a 0,3 equi-
valentes de grupos de anhídrido + 0,7 equivalentes de gru-
pos de carboxilo por 1,0 equivalentes de grupos de epóxido)
y 1,2 g de una solución al 6 % "hexilato sódico" en "hexan-
20. triol". Luego se sometió la mezcla a tratamiento de va-
cío y se la coló en los moldes del ejemplo 1, caldeados
previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico
a 140° C, se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propie-



381489

dades siguientes:

	Resistencia a la tracción según		
	ISO R 527	=	210 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura según		
5.	ISO R 527	=	80 %
	TTC	=	92 %

- b) Se calentaron a 120° C 118,3 g del aducto IV y se mezclaron bien con 5,96 g de bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano (lo que corresponde a 1,0 equivalente de átomos activos de hidrógeno ligados a nitrógeno por 1,0 equivalente de grupos de epóxido). Luego se sometió la mezcla a tratamiento de vacío y se la coló en los moldes del Ejemplo 1, caldeados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:
- 15.

	Resistencia a la tracción		
	según ISO R 527	=	200 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura		
	según ISO R 527	=	80 %
20.	TTC	=	89 %

Ejemplo 6

Se agitaron durante tres horas, bajo atmósfera de nitrógeno, 884 g del poliéster A con 308 g del éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico, de un contenido



381489

5. de epóxido de 6,5 equivalentes epoxídicos por kg (resina epóxida IV) (lo que corresponde a 1,0 equivalente de ácido carboxílico por 2,0 equivalentes de grupos de epóxido) y 1,8 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol". Se obtuvo un producto blanco y cristalino (Aducto VI), con las propiedades siguientes:

Peso de equivalentes de ácido	=	> 20 000
Contenido de epóxido	=	0,567 equivalentes epoxídicos por kg
TTC	=	101 °C

Endurecimiento:

15. Se calentaron a 130° C 171,5 g del aducto V con 15,4 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 0,17 g de dimetilbencilamina, se mezcló bien, se sometió la mezcla a tratamiento de vacío y se la coló en los moldes del Ejemplo 1, caldeados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción según ISO R 527	=	220 kg/cm ²
Alargamiento en la rotura según ISO R 527	=	210 %



381489

TTC = 85° C (máximo secundario en 64° C)

Ejemplo 7

5. Se agitaron a 145° C, durante 3 horas y bajo atmósfera de nitrógeno, 921 g del poliéster A con 185 g de éter diometandiglicídico, de un contenido de epóxido de 5,4 equivalentes epoxídicos por kg (resina epóxida V) (lo que corresponde a 2 equivalentes de grupos de epóxido por 1 equivalente de grupos de carboxilo del poliéster).
10. Después del enfriamiento, el aducto apareció cristalino, con un punto de fusión de 104° C y un contenido de epóxido de 0,94 equivalentes epoxídicos por kg (Aducto VII).

Endurecimiento:

15. a) Se calentaron a 130° C 106,4 g del aducto VII y se mezclaron bien con 26,6 g de anhídrido dodecenilsuccínico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido por 1,0 mol de grupos de anhídrido). Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, caldeados previamente a 160° C y se la
20. sometió a un tratamiento térmico de 16 horas a 160° C. Los cuerpos de moldeo así obtenidos tenían las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción según

ISO R 527

= 88 kg/cm²

30 1489

- 40 -

30 1489



Alargamiento en la rotura según

ISO R 527 = 200 %

TTC = 76 °C

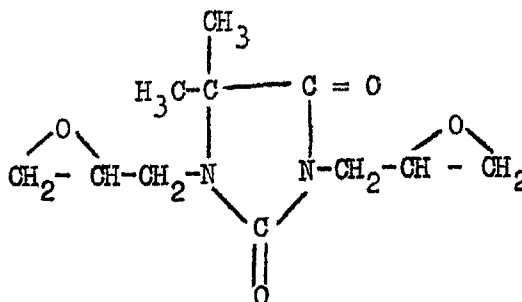
- b) Empleando 4,95 g de 4,4'-diaminodifenilmetano en lugar del anhídrido dodecenilsuccinico y procediendo por lo demás con la misma elaboración que en a) de este ejemplo, se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

10. Resistencia a la tracción según
 ISO R 527 = 170 kg/cm²
 Alargamiento en la rotura según
 ISO R 527 = 50 %
 TTC = 89°C

Ejemplo 8

15. Se agitaron a 145° C y bajo atmósfera de nitrógeno, durante tres horas, 460 g del poliéster A con 128 g del compuesto N,N'-diglicidílico de la fórmula

20.





38 1489

- de un contenido de epóxido de 7,8 equivalentes epoxídicos (resina epóxida VI) (lo que corresponde a 2,0 equivalentes de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de grupos de carboxilo). Después del enfriamiento, el aducto apareció cristalino y presentaba un punto de fusión de 104° C y un contenido de epóxido de 0,63 equivalentes epoxídicos por kg (Aducto VIII).
- 5.

Endurecimiento:

- a) Se calentaron a 130° C 158,6 g del aducto VIII y se mezclaron bien con 15,4 g de anhídrido hexahidroftálico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido por 1,0 mol de grupos de anhídrido). Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, caldeados previamente a 160° C, y se la sometió a un tratamiento térmico de 16 horas a 160° C. Los cuerpos de moldeo resultantes tenían elasticidad de goma y presentaban las propiedades siguientes:
- 10.
- 15.

	Resistencia a la tracción según ISO		
	R 527	=	148 kg/cm ²
20.	Alargamiento en la rotura según		
	ISO R 527	=	200 %
	TTC	=	81°C

- b) Empleando 4,95 g de 4,4'-diaminodifenilmetano en lugar de anhídrido hexahidroftálico y procediendo en lo demás con la misma elaboración que en a) de este ejem-
- 25.



381489

plo, se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

- Resistencia a la tracción según ISO R 527 = 211 kg/cm²
- 5. Alargamiento en la rotura según ISO R 527 = 130 %
- TTC = 97°C

Ejemplo 9

- Se agitaron a 140° C y bajo atmósfera de nitrógeno, durante 3 horas, 465 g del poliéster D con 31 g de la resina epóxida I (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de carboxilo del poliéster por 2 equivalentes de grupos de epóxido). Después del enfriamiento, el aducto obtenido apareció cristalino y presentaba un punto de fusión de 112° C y un contenido de epóxido de 0,32 equivalentes epoxídicos por kg (Aducto IX).
- 10.
 - 15.

Endurecimiento:

- Se calentaron a 140° C 31,3 g del aducto IX y se mezclaron bien con 2,32 g de la resina epóxida I, a continuación con 6,65 g de anhídrido dodecenilsuccínico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido del aducto y 1,5 equivalentes de grupos de epóxido de la resina epóxida I por 2,5 equivalentes de grupos de anhídri-
- 20.



381489

do) y por último con 0,031 g de dimetilbencilamina. Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, caldeados previamente a 160° C, y a continuación se la sometió a un tratamiento térmico de 16 horas a 160° C. Los cuerpos de moldeo así obtenidos tenían las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción según ISO	
	R 527	= 175 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura	
10.	según ISO R 527	= 200 %
	TTC	= 103° C

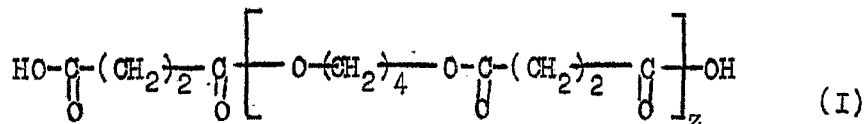


38 1489

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de las patentes suizas nº 10353/69 del 7 de Julio de 1.969 y nº 4833/70 del 27 de Mayo de 1.970.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos aductos provistos de grupos epoxídicos, a base de compuestos poliepoxídicos y poliésteres ácidos lineales, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de aducto, a) poliésteres lineales de la fórmula media



en la que

- 15. z significa un número por valor de 6 a lo menos, provistos de grupos carboxílicos terminales, con b) compuestos diepoxídicos, introduciendo, por 1 equivalente de grupos de epóxido, 0,1 hasta a lo sumo 0,65, y preferentemente 0,4 hasta 0,6 equivalentes de grupos de carboxilo.

Handwritten scribbles and a signature-like mark on the left side of the page, partially overlapping the text of item 15.

381489



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse poliésteres ácidos lineales a) en los que el símbolo z de la fórmula (I) significa un número por valor de 6 a 80, y preferentemente por valor de 9 a 40.
- 5.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse compuestos diepoxídicos 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.
- 10.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en calidad de compuestos diepoxídicos b) compuestos poliepoxídicos cicloalifáticos cuyos grupos 1,2-epoxídicos están situados junto a anillos pentagonales o hexagonales carbocíclicos.
- 15.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto diepoxídico b), ésteres diglicidílicos de ácidos dicarboxílicos.
- 20.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto diepoxídico, éster diglicidílico de ácido delta⁴-tetrahydroftálico o hexahydroftálico.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,

381489



caracterizado por emplearse en calidad de compuestos diepoxídicos, compuestos diglicidílicos de la serie N-heterocíclica cuyo anillo heterocíclico presenta a lo menos una vez la agrupación

5.



y cuyos dos grupos glicidílicos están ligados directamente con átomos de nitrógeno endocíclicos.

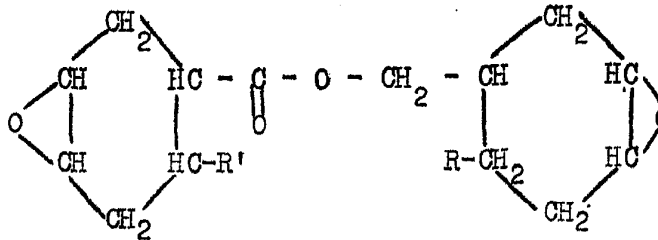
10. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto diepoxídico, la 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,5-dimetilhidantoína).

15. 9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto diepoxídico, la N(1),N(3)-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína.

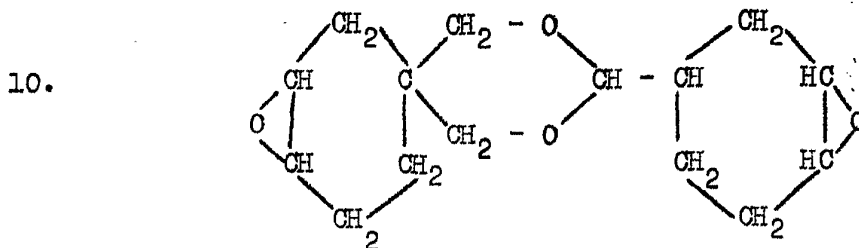
10. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto poliepoxídico, un diepóxido de la fórmula



381489



5. en la que
 R y R' significan cada uno un átomo de hidrógeno
 o el grupo metílico,
 o un diepóxido de la fórmula



11. Procedimiento según la reivindicación 3,
 15. caracterizado por emplearse, en calidad de compuestos diepoxídicos b), éteres diglicidílicos de fenoles o alcoholes.

12. Procedimiento según la reivindicación 11,
 20. caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto diepoxídico, éter diometandiglicidílico.

381489



13. Procedimiento para la preparación de nuevos aductos provistos de grupos epoxídicos.

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

5.

Madrid, a 6 Julio 1970
p.a.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ