

CAS 6825/E



SECCION TECNICA
GERENCIA
CLASE <u>08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

P A T E N T E
D E **382298**
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

10. Los productos de poliadición endurecidos se compor-
tan, o bien con elasticidad viscosa, o bien con elasticidad

382298

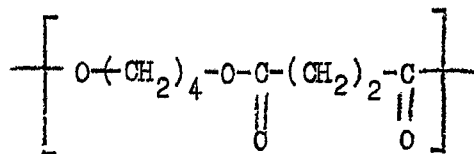
- de goma. Los productos que tienen elasticidad viscosa a la temperatura del ambiente muestran tenacidad regularmente buena, pero presentan en sus propiedades físicas fuerte dependencia de la temperatura; es decir, a temperaturas bajas estos productos son quebradizos y a temperaturas un poco altas estos 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 de 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.
- 5.
- 10.
15. Ahora se ha descubierto que por preprolongación de compuestos poliepoxídicos, y particularmente de ciertos poliepóxidos cicloalifáticos y heterocíclicos, con poliésteres ácidos débilmente ramificados a base de ácido succínico o anhídrido succínico y butandiol-(1,4) en determinadas proporciones cuantitativas estequiométricas, se llega a nuevas resinas epóxidas flexibilizadas y endurecibles, las cuales, por endurecimiento con endurecedores corrientes para las resinas epóxidas (como anhídridos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, poliaminas o catalizadores del endurecimiento), pueden transformarse en materias de moldeo elastómeras y cristalinas, que presentan dureza y tenacidad mucho mayores
- 20.
- 25.



382298

y asimismo un punto de transición a cristal sorprendente-
mente alto, de 70° a 100° C. Especialmente después de es-
tiramiento previo en caliente, tienen gran resistencia
a la tracción, hasta más de 1000 kg/cm².

5. Los poliésteres de ácido succínico y butandiol-
(1,4), provistos de grupos carboxílicos terminales, que
se emplean para la preprolongación de los compuestos polie-
poxídicos deben estar ramificados de manera relativamente
débil, es decir, el elemento estructural iterativo de la
10. fórmula



15. debe importar, en la molécula media de poliéster, de 99 a
90 porcentajes molares, mientras que la diferencia hasta el
100 % molar corresponde a la molécula de partida polifuncio-
nal (polialcohol o ácido policarboxílico trivalente o plu-
rivalente) responsable de la ramificación.

20. Por otra parte, el tamaño molecular medio del po-
liéster debe hallarse dentro de ciertos límites (peso mole-
cular: 1200 aproximadamente a 20 000 aproximadamente).

Además, para la preprolongación debe incluirse, por

382298



1 equivalente de grupos epoxídicos del compuesto poliepóxido, de 0,2 hasta a lo sumo 0,65 equivalentes de grupos carboxílicos del poliéster ácido. Los mejores resultados se logran con empleo de 0,4 hasta a lo sumo 0,6 equivalentes de grupos carboxílicos del poliéster ácido.

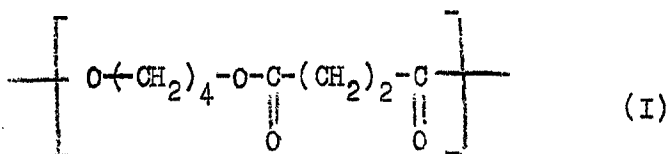
5.

Objeto de este invento son por lo tanto nuevos aductos provistos de grupos epoxídicos, a base de compuestos poliepoxídicos y poliésteres ácidos débilmente ramificados, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de aducto:

10.

a) poliésteres débilmente ramificados, provistos de grupos carboxílicos terminales y con un peso molecular medio de 1200 aproximadamente a 20 000 aproximadamente, que constan de 99 a 90 porcentajes molares del elemento estructural de la fórmula

15.



con

20.

b) compuestos diepoxídicos, y más precisamente, de preferencia, compuestos diglicidílicos o di-(beta-metilglicidílicos) cuyos grupos glicidílicos o beta-me-

382298



tilglicídílicos están ligados a heteroátomos (como, principalmente, nitrógeno, azufre u oxígeno),

5. para lo cual se introducen, 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 de carbóxilo.

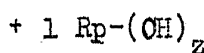
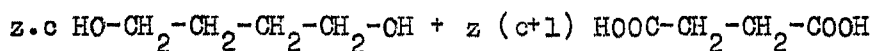
10. La preparación del poliéster débilmente ramificado a) de ácido succínico y butan-1,4-diol y provisto de grupos terminales carboxílicos se efectúa de ordinario por el procedimiento de fusión, depositando las materias primas en las proporciones cuantitativas correspondientes y dejándolas reaccionar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

15. Para la preparación de ésteres ácidos y ramificados de ácido succínico y butan-1,4-diol entran en cuenta como componentes originadores de la ramificación tanto los compuestos polihidroxílicos como el ácido policarboxílico.

20. Cuando se emplean polioles, la preparación del poliéster se efectúa según las fórmulas generales siguientes:

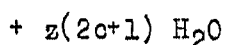
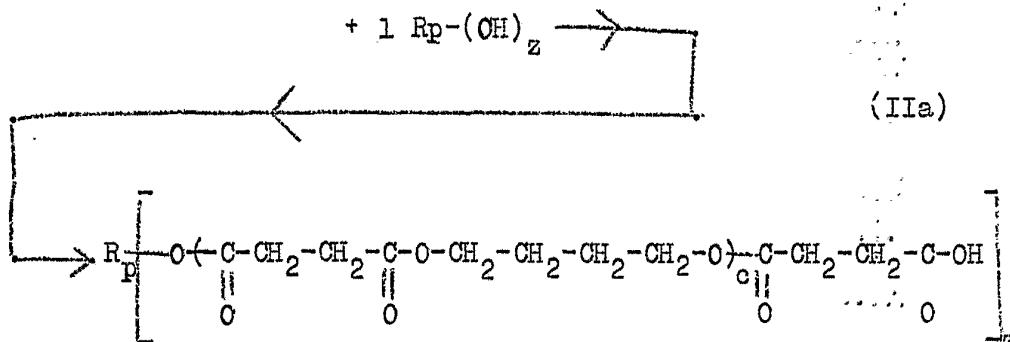
a) con ácido succínico:

382298



(IIa)

5.



en la que

10.

R_p

significa el radical hidrocarbúrico (obtenido por separación de los grupos hidroxílicos) de un polialcohol o polifenol alifático o cicloalifático z -valente;

15.

z

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

y la cifra

c

que indica el número medio de los elementos estructurales $-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{-O}-$ por cadena ramificada lineal, está elegida de modo

20.

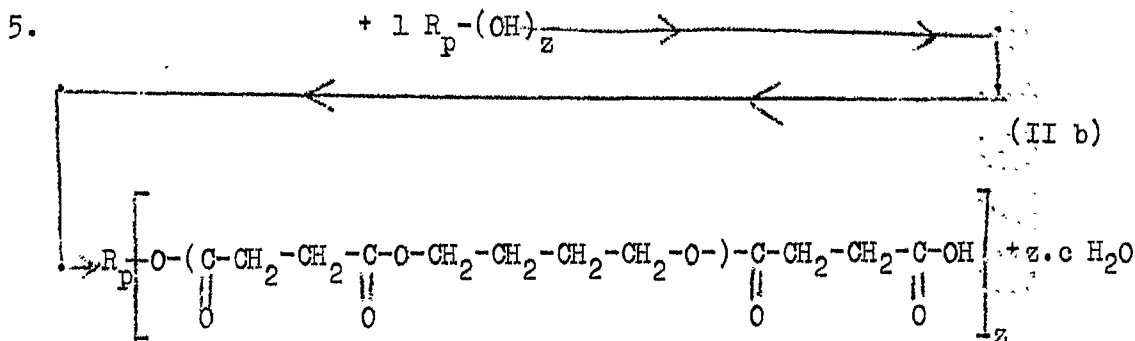
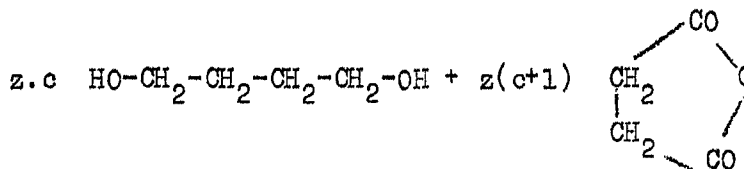
que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 20 000 aproximadamente.

El producto (c.z) importa con ventaja 9 a lo menos y 50 a lo sumo.

382298



b) con anhídrido succínico:



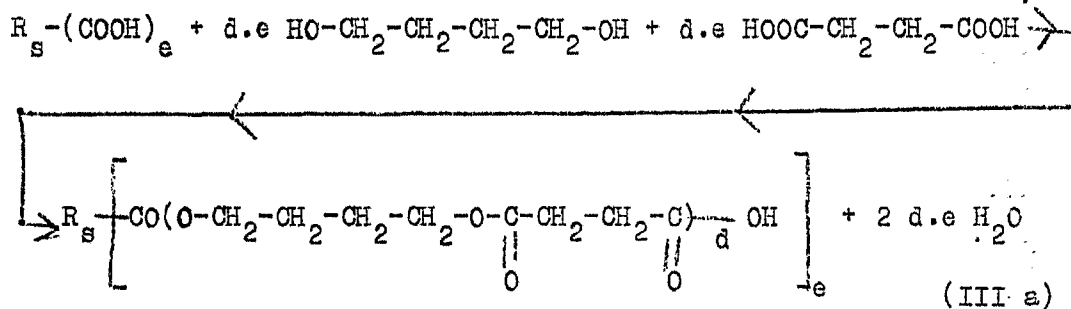
en la que

10. R_p, c y z tienen el mismo significado que en la fórmula (II a).

15. Cuando se emplean ácidos policarboxílicos como puestos de ramificación en el poliéster ácidos de ácido succínico y butan-1,4-diol, las fórmulas generales de la preparación del poliéster rezan así:

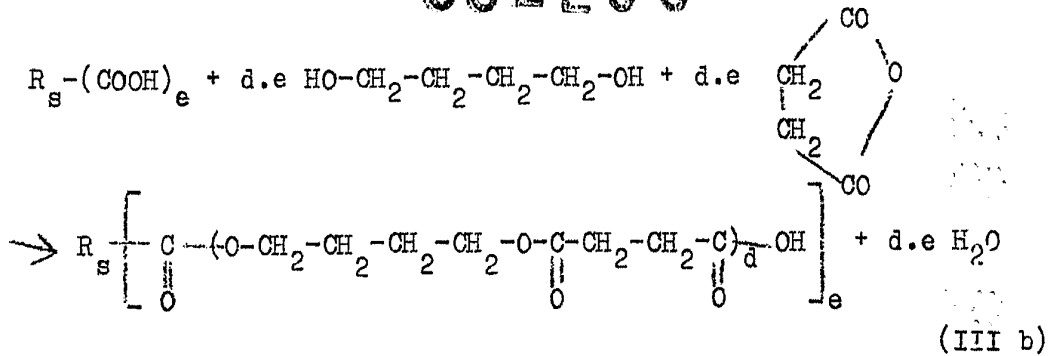
a) con ácido succínico:

- 8 -
382298



5. en la que
- R_s significa el radical hidrocarbúrico (obtenido por separación de los grupos carboxílicos) de un ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático e-valente;
10. e significa un número por valor de 3 a 6 (preferentemente, 3 ó 4);
- y la cifra
- d , que indica el número medio de los elementos estructurales $\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{-O-CO}-(\text{CH}_2)_2\text{-CO} \right]$ por cadena ramificada lineal, está elegida de modo
15. que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 20 000 aproximadamente y el producto (d.e) importe 9 a lo menos y 50 a lo sumo.
- b) con anhídrido succínico:

382298



5. en la que

R_s , d y e tienen el mismo significado que en la fórmula (III a).

Polialcoholes polivalentes de la fórmula $R_p-(OH)_z$ que sirven de moléculas de partida son, por ejemplo:

- 10. la glicerina,
- el 1,1,1-trimetilolpropano,
- el 1,1,1-trimetiloletano,
- el hexan-1,2,6-triol,
- el hexan-2,4,6-triol,
- 15. el buten-1,2,4-triol,
- el 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano,
- la pentaeritrita,
- la xilita,
- la manita,
- 20. la sorbita,
- el 3,4,8-trihidroxitetrahidro-diciclopentadieno y

382298



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 reseñados antes.

5.

En calidad de compuestos polihidroxílicos de la fórmula $R_p-(OH)_z$ pueden utilizarse también polifenoles, como el pirogalol, la floroglucina y la hidroxihidroquinona (1,2,4-trihidroxibenceno).

10.

Acidos policarboxílicos polivalentes de la fórmula $R_s(COOH)_e$ que sirven de moléculas de partida son, por ejemplo:

el ácido trimelítico,

el ácido trimesínico,

15.

el ácido aconítico,

el ácido cítrico,

el ácido tricarbálico,

el ácido butan-1,2,4-tricarboxílico y

el ácido naftalin-1,4,5,8-tetracarboxílico;

20.

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

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

382298



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.

5. La preparación de los poliésteres ácidos ramificados de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (III a) y (III b) se efectúa por el procedimiento conocido de condensación en fusión. En él se tratan alcoholes trifuncionales o polifuncionales (fórmula II a o II b) o ácidos tricarboxílicos o policarboxílicos (fórmula III a ó III b) con las cantidades respectivas de butan-1,4-diol y de ácido succínico o anhídrido succínico y por último se deja 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 c y z o respectivamente d y e. Además, se ha revelado ventajoso añadir a la mezcla reaccional un catalizador básico cuando se emplea anhídrido succínico. Se suscita así una adición uniforme del butandiol al anhídrido.
- 10.
- 15.
- 20.

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.

25.

382298



- Para la preparación de los aductos a base de compuestos poliepoxídicos y poliésteres ácidos débilmente ramificados y provistos de grupos epoxídicos, se introducen, por 1 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 conjunta del compuesto poliepoxídico con los poliésteres ácidos de las fórmulas (II a) y (II b) o (III a) y (III b) 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.
- 5.
- 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 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 poliepóxidos 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:
- 25.

382298



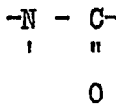
- el éter bis-(2,3-epoxiciclopentílico);
- los éteres diglicidílicos de alcoholes alifáticos bivalentes, como
 - el 1,4-butandiol,
 - 5. o de polialquilenglicoles, como
 - los polipropilenglicoles;
 - los éteres diglicidílicos de dioles cicloalifáticos, como
 - el 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano,
 - 10. o también de dioles, como
 - el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3,
 - el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexano,
 - el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y
 - la cis- y trans-quinita;
 - 15. - los éteres diglicidílicos de fenoles bivalentes, como
 - la resorcina,
 - el bis-(p-hidroxifenil)-metano,
 - el 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano (= diometano)
 - 20. y
 - el 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dibromofenil)-propano;
 - los éteres di-(beta-metilglicidílicos) de los alcoholes bivalentes o fenoles bivalentes indicados
 - 25. antes;

382298



- los ésteres diglicídicos de ácidos carboxílicos bivalentes, como
 - el ácido adípico,
 - el ácido sebácico,
 - 5. el ácido ftálico,
 - el ácido tereftálico,
 - el ácido delta⁴-tetrahidroftálico,
 - el ácido 4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico,
 - el ácido hexahidroftálico,
 - 10. el ácido 4-metil-hexahidroftálico,
 - el ácido 3,6-endometilen-delta -tetrahidroftálico y
 - el ácido 4-metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico;
- 15. - y los derivados N-glicídicos de aminas, amidas y bases de nitrógeno heterocíclicas, como
 - la N,N-diglicídil-anilina y
 - la N,N-diglicídil-toluidina.

20. Se utilizan con gran preferencia los compuestos diglicídicos de la serie N-heterocíclica cuyo anillo heterocíclico presenta a lo menos una vez la agrupación



382298

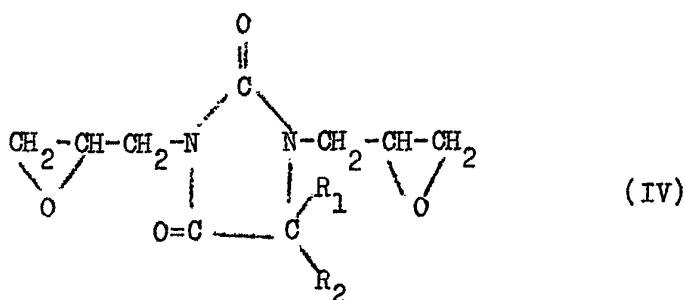


- y en los que los grupos glicidílicos están ligados directamente con átomos de nitrógeno endocíclicos. Estos poliepóxidos son cómodamente asequibles, según métodos conocidos, por reacción de epíclorohidrina o beta-metilepíclorohidrina con derivados de urea heterocíclicos, como en particular la etilenurea,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

En concepto de compuestos diglicidílicos de esta índole cabe citar especialmente:

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

15.



en la que

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

382298



Representantes de esta clase de compuestos son,

por ejemplo:

la 1,3-diglicidil-hidantoína,

la 1,3-diglicidil-5-metil-hidantoína,

5.

la 1,3-diglicidil-5-metil-5-etil-hidantoína

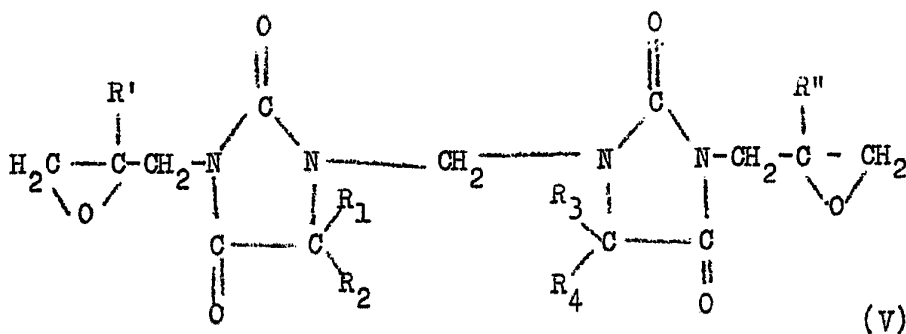
y en particular

la 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoína 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 4 átomos de carbono,

mientras que

20.

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

382298

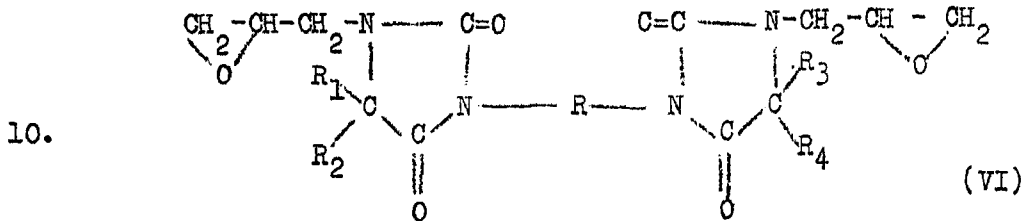


Representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

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

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

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



en la que

R es un radical alifático, cicloalifático o aralifático,

15. mientras que

R₁, R₂, R₃ y R₄ significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono.

Representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

20. ejemplo:

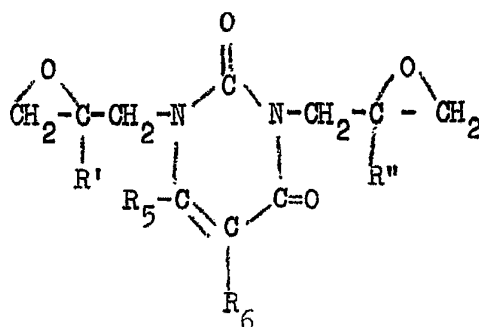
382298



el bis-(1-glicidil-5-dimetilhidantoinil-3)-metano,
 el 1,4-bis-(1'-glicidil-5',5'-dimetilhidantoinil-3')-butano y
 el éter beta,beta'-bis-(1-glicidil-5,5-dimetilhidantoinil-3)-dietílico.

5.

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



(VII)

10.

en la que

R₅ y R₆, independientemente uno de otro, significan
 cada uno un átomo de hidrógeno o un radical
 alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono,
 bono,

15.

mientras que

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

20.

Representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo:

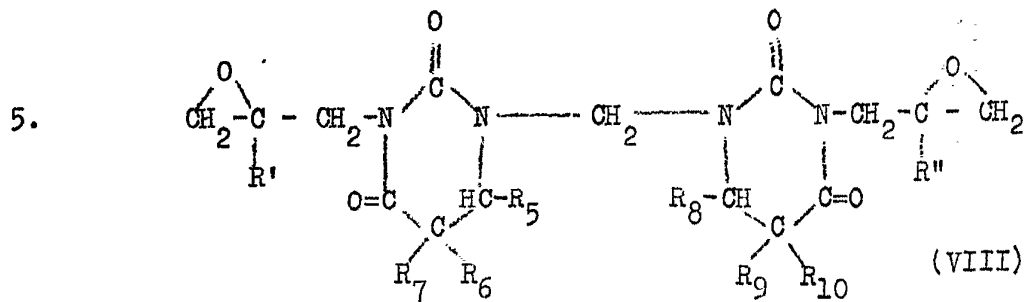
382298



el 1,3-diglicidil-uracilo y

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

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



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

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

Representantes de esta clase de compuestos son:

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

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

20. dihidrouracilo) y

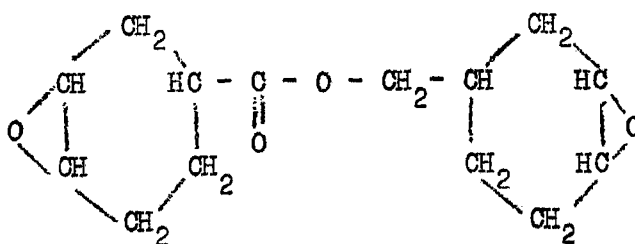
el 1,1'-metilen-bis-(3-[beta-metilglicidil]-5,6-dihidrouracilo).



382298

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

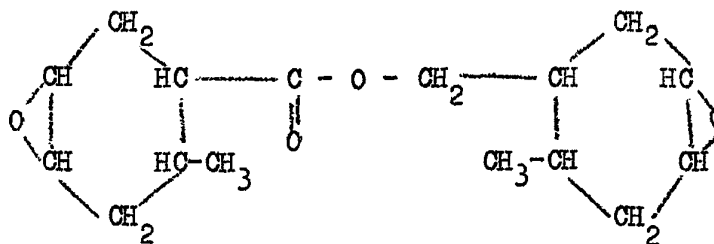
5.



10.

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

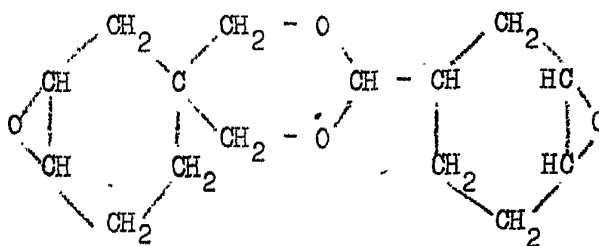
15.



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

20. y

382298



5. (= 3,4-epoxihexahidrobenzal-3',4'-epoxiciclohexan-1',1'-dimetanol).

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

10. 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 anhídricos policarboxílicos alifáticos, hidroaromáticos y aromáticos y asimismo catalizadores del endurecimiento como las aminas terciarias o los complejos de trifluoruro de boro.

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



382298

- el anhídrido delta⁴-tetrahydroftálico,
el anhídrido 4-metil-delta⁴-tetrahydroftálico,
el anhídrido hexahydroftálico,
el anhídrido 4-metilhexahydroftálico,
5. el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahydroftálico,
lico,
el anhídrido 4-metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahydroftálico (= anhídrido de metilnádico) y
el aducto de Diels-Alder a base de 2 moles de
10. anhídrido maleico y 1 mol de 1,4-bis-(ciclopentadienil)-2-butenos,
el anhídrido trimelítico o
el dianhídrido piromelítico,
el anhídrido ftálico,
15. el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahydroftálico,
el anhídrido succínico,
el anhídrido adípico,
el anhídrido acelaico,
20. el anhídrido sebácico,
el anhídrido maleico,
el anhídrido dodecenilsuccínico
y asimismo mezclas de dichos anhídridos.

- Otra clase preferida de endurecedores son las poliaminas alifáticas; poliaminas de esta índole apropiadas son:
25. minas alifáticas; poliaminas de esta índole apropiadas son:

382298



- el 1,2-diaminociclohexano,
el 1,4-diaminociclohexano,
el 1,3-diaminociclohexano,
el 1,2-diamino-4-etilciclohexano,
5. el 1,4-diamino-3,6-dietilciclohexano,
el 1,4-bis-(metilamino)-ciclohexano,
la dodecahidrobencidina,
la N-ciclohexil-propilen-diamina-1,3,
la N-ciclohexiletildiamina,
10. la N,N'-diciclohexil-propilendiamina-1,3,
la N,N'-diciclohexil-dietilentriamina,
el 1,8-diamino-p-mentano,
así como, en particular,
el 4,4'-diaminodiciclohexilmetano,
15. el 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano,
el 2,2-bis-(4'-aminociclohexil)-propano,
el 1-amino-2-aminometil-ciclopentano
y sobre todo
la 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexilamina
20. (= isoforondiamina).

Son aptos además como endurecedores:

- aminas alifáticas, como
la monoetanolamina,
la etilendiamina,
25. la hexametildiamina,

382298



- la trimetilhexametilendiamina,
- la dietilentriamina,
- la trietilentetramina,
- la tetraetilenpentamina,
- 5. la N,N-dimetilpropilendiamina-1,3 y
- la N,N-dietilpropilendiamina-1,3;

- aminas aromáticas o aralifáticas, como
- la bencidina,
- la o-fenilendiamina,
- 10. la m-fenilendiamina,
- la p-fenilendiamina,
- el 4,4'-diaminodifenilmetano,
- la 4,4'-diaminodifenilamina,
- el 4,4'-diaminodifenildimetilmetano,
- 15. la sulfona o el óxido de 4,4'-diaminodifeno-
- fenilo,
- la 4,4'-diaminodifenilurea,
- el 2,2'-diaminodifenilmetano,
- la N-fenilpropilendiamina,
- 20. el bis-(beta-aminoetil)-durol,
- el 1,4-bis-(beta-aminoetil)-benceno,
- la o-xililendiamina,
- la p-xililendiamina y
- la m-xililendiamina;

- 25. - bases Mannich, como
- el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;

382298



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



382298

complejos de BF_3 -amina (por ejemplo, el complejo de BF_3 -monoetilamina);

- el complejo de acetoacetanilida- BF_2 ;
- el ácido fosfórico; y
- 5. - el fosfito de trifenilo.

- En el endurecimiento pueden incluirse además aceleradores del endurecimiento, particularmente cuando se emplean como endurecedores poliamidas, polisulfuros poliméricos, dicianidamida o anhídridos policarboxílicos. Aceleradores
10. de esta índole son, por ejemplo: las aminas terciarias, sus sales o los compuestos amónicos cuaternarios, como el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, la bencildimetilamina, el 2-etil-4-metil-imidazol y el fenolato de triamilamonio; los acilatos de estaño bivalente, como el octoato de estaño bivalente;
15. o los alcoholatos de metal alcalino, como el hexantriolato sódico.

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

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

382298



ello por lo general con modelación simultánea en cuerpos moldeados, como cuerpos de colada, cuerpos de prensa o laminados, o en estructuras superficiales, como películas de barniz o revestimientos.

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

10. 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. 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 e impregnación. Por ejemplo, pue-
- 15.
- 20.
- 25.



38220

den colarse envolventemente objetos metálicos, con lo cual el revestimiento gomoso queda bien adherido al metal y presenta excelente resistencia a los aceites.

- 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.
- 5.
- 10.

- 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 metiletiloetona y el éter monobutílico de etilenglicol.
- 15.

- Como agentes extensores, agentes de refuerzo, agentes de relleno y pigmentos que pueden incluirse en las mezclas endurecibles de este invento cabe citar, por ejemplo: las fibras de vidrio, las fibras de boro, las fibras de carbono, la 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 litopón, el espato pesado, el dióxido de
- 20.
- 25.



382298

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 re-
5. lleno o sin relleno, servir especialmente de resinas para laminación, 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 todos los otros campos de la técnica en que
10. se utilizan las resinas epóxicas usuales; por ejemplo, como aglutinantes, materias adhesivas, pinturas, barnices, masas para prensa y polvos de sinterización.

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

15. Para la preparación de aductos con grupos epoxídicos que se describe en los ejemplos, se utilizaron los poliésteres ácidos siguientes:

Poliéster A

20. Se mezclaron 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, se fundió todo conjuntamente y se calentó a 150°C. Luego, bajo atmósfera de nitrógeno y agitando, se mantuvo la temperatura a 155-160°C

382298



5. durante 8 horas y a continuación se dejó proseguir la reacción durante 16 horas a 9-11 mm de Hg y 160° C. 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; con el "calorímetro explorador diferencial" es perceptible además un máximo más débil de la absorción de energía en 93° C.

Poliéster B

10. En un matraz de sulfonación con refrigerador descendente, se trataron agitando 61,3 g (0,66 moles) de glicerina, 1333 g (14,65 moles + 1 % de exceso) de butan-1,4-diol y 1668 g (16,68 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de 1:22:25) con 1,0 cc de piridina y se calentó todo ello bajo atmósfera de nitrógeno a 120-125° C. Apareció así reacción exotérmica, que elevó la temperatura de la mezcla reaccional hasta 160-170° C.
15. A continuación se dejó reaccionar por 23 horas mediante calentamiento externo a la misma temperatura y sin vacío, con lo cual se desdobló la mayor parte del agua de condensación
20. que se fue formando, o sea 250 g (en teoría, 264 g). Se prosiguió la reacción de la mezcla por 35 horas más a 35-50 mm de Hg, con lo que el peso de equivalentes de ácido del poliéster se acercó lentamente al valor que cabía esperar teóricamente, y entonces se interrumpió la reacción,
25. Resultó un producto cristalino, con un peso de equivalentes de

382298



ácido de 1358 (en teoría, 1392) y una temperatura de fusión de 107° C.

Poliéster C

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 todo ello a 147° C bajo atmósfera de nitrógeno y agitando. Luego se aumentó despacio la temperatura en el curso de 9 horas
10. hasta 165° C, lo que hizo que se destilaran 53 cc de agua (en teoría 58,0). A continuación se dejó reaccionar por 22 horas todavía en vacío de chorro de agua de 11-12 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° C; en el "calorímetro explorador diferencial" pudo percibirse todavía otro máximo más débil de la absorción de energía en 102° C.
- 15.

Poliéster D

20. En un matraz de sulfonación provisto de refrigerador descendente se mezclaron 88,8 g (0,106 moles) de ácido graso trimerizado que se expende con el nombre comercial de "Empol 1040", 500 g (5,0 moles) de anhídrido succínico y 459 g (5,0 moles + 2 % de exceso) de butan-1,4-diol (lo que



382298

- corresponde a una relación molar de ácido graso trimerizado: ácido succínico : butan-1,4-diol de 1 : 50 : 50) y se dejaron reaccionar en atmósfera de nitrógeno y a 165^o C, con desdoblamiento de agua, hasta que el peso de equivalentes de ácido ya no subió más. Al cabo de 50 horas de reacción existían 89 cc (en teoría, 90 cc) de destilado, que contenía también tetrahidrofurano, y el peso de equivalentes de ácido era de 3155 (en teoría, 3163). El producto, de color pardo claro, es cristalino a la temperatura del ambiente y tiene un punto de transición a cristal de 99^o-100^o C.
- 5.
- 10.

Preparación de cuerpos de moldeo

- Para averiguar la resistencia a la tracción, o bien se coloraron placas de 1 mm de espesor y de ellas se recortaron probetas n^o 2 según ISO R 527, que se ensayaron según ISO, o bien se prepararon directamente probetas de 4 mm de espesor según DIN 16 946, hoja 1, o DIN 53 455, forma de muestra 5, que se ensayaron según esta norma con una velocidad de desgarro de 50 mm por minuto.
- 15.

- La temperatura de transición a cristal (TTC) se determinó con un "calorímetro explorador diferencial" (DSC 1) de la firma Perkin Elmer, con una rapidez de calentamiento de 8^o C por minuto. Cuando se calienta con rapidez 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
- 20.
- 25.

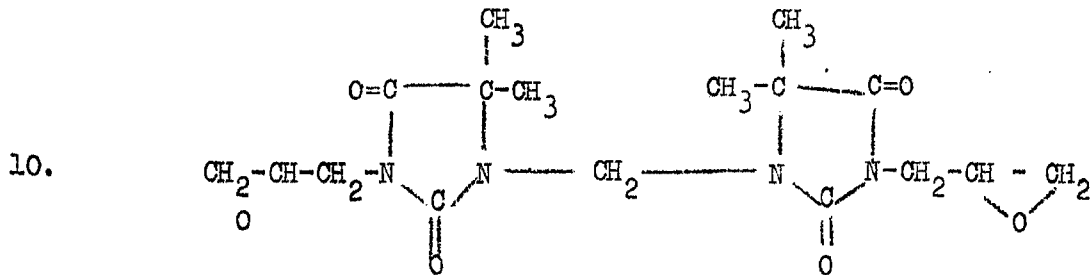
38229



temperatura a la cual es mayor la absorción de energía (máximo de la desviación endotérmica) se designa como temperatura de transición a cristal (TTC).

Ejemplo 1

5. Bajo atmósfera de nitrógeno, se agitaron a 140° C durante tres horas 241 g (1,0 equivalente) del poliéster A con 77 g del compuesto N,N'-diglicidílico de la fórmula



15. de un contenido de epóxido de 5,07 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos carboxílicos por 2,0 equivalentes de grupos epoxídicos) (resina epóxida I). Se obtuvo un producto cristalino a la temperatura del ambiente (aducto I), que presentaba un contenido de epóxido de 0,686 equivalentes epoxídicos por kg y una TTC de 100° C.

382298



Endurecimiento:

- a) Se calentaron a 110° C 145,8 g del aducto I con 15,4 g de anhídrido hexahidroftálico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de anhídrido) y, después de añadir 1,5 g de una solución al 6 % del alcoholato sódico de 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano (que en lo que sigue se designa abreviadamente como "hexilato sódico") en 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano (que en lo que sigue se designa abreviadamente como "hexantriol"), se mezcló bien. Luego se trató la mezcla brevemente en vacío para eliminar las burbujas de aire y se la coló en moldes de aluminio que medían 135 x 135 x 1 mm, previamente calentados y tratados con un desmoldeador. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se obtuvieron cuerpos de moldeo cristalinos y con elasticidad de goma, de las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción según		
	ISO R 527	=	270 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura		
20.	según ISO R 527	=	290 %
	TTC	=	67 °C

- b) Endureciendo 145,8 g del aducto I con 1,0 equivalente de anhídrido ftálico en lugar de 1,0 equivalente de anhídrido hexahidroftálico y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en este Ejemplo

382298



l, a), se obtuvieron cuerpos de moldeo con elasticidad de goma, de las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción según		
	ISO R 527	=	190 kg/cm ²
5.	Alargamiento en la rotura		
	según ISO R 527	=	250 %
	TTC	=	75 °C

10. c) Endureciendo 145,8 g del aducto I con 1,0 equivalente de anhídrido dodecenilsuccínico en lugar de 1,0 equivalente de anhídrido hexahidroftálico y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo l, a), se obtuvieron cuerpos de moldeo de las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción según		
15.	ISO R 527	=	245 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura		
	según ISO 527	=	300 %
	TTC	=	72 °C

20. d) Se calentaron a 110° C 145,8 g del aducto I y se mezclaron bien con 4,95 g de 4,4'-diaminodifenilmetano (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos epoxídicos por 1,0 equivalente de átomos de hidrógeno activo ligados a nitrógeno). Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes previamente caldeados del Ejemplo

25. l, a), y se la sometió a tratamiento térmico de 16 horas

382298



a 140° C. Se obtuvieron cuerpos moldeados de las propiedades siguientes:

- | | | |
|----|---------------------------------|--------------------------|
| | Resistencia a la tracción según | |
| | ISO R 527 | = 210 kg/cm ² |
| 5. | Alargamiento en la rotura | |
| | según ISO R 527 | = 200 % |
| | TTC | = 84 °C |

- e) Se calentaron a 110° C 145,8 g del aducto I, se mezclaron con 5,96 g de bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de átomos de hidrógeno activo ligados a nitrógeno), se enfrió inmediatamente hasta unos 80° C y, después de breve tratamiento en vacío, se coló en los moldes del Ejemplo 1, a). Después de 16 horas de tratamiento térmico a 100° C, se obtuvieron cuerpos moldeados de las propiedades siguientes:

- | | | |
|-----|---------------------------|--------------------------|
| | Resistencia a la tracción | |
| | según ISO R 527 | = 280 kg/cm ² |
| | Alargamiento en la rotura | |
| 20. | según ISO R 527 | = 310 % |
| | TTC | = 85 °C |



38229

Ejemplo 2

Se agitaron bajo atmósfera de nitrógeno y a 140° C, durante tres horas, 195 g (1,0 equivalente) del poliéster A con 48,2 g de éter diglicidílico de butandiol-1,4, de un contenido de epóxido de 7,4 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos carboxílicos por 2,2 equivalentes de grupos epoxídicos) (resina epóxida II). El producto de la reacción resultó cristalino a la temperatura del ambiente y tenía un contenido de epóxido de 1,198 equivalentes epoxídicos por kg y una TTC de 99° C (aducto II).

Endurecimiento:

Se calentaron a 110° C 83,5 g del aducto II y se mezclaron bien con 15,4 g de anhídrido hexahidroftálico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de anhídrido por 1,0 equivalente de grupos de epóxido) y con 0,84 g de una solución al 6 % de "hexilato sódico" en "hexantriol". Luego se evacuó brevemente y se coló en los moldes previamente calentados del Ejemplo 1, a). Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados de las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción según	
ISO R 527	= 95 kg/cm ²
Alargamiento en la rotura	
según ISO R 527	= 150 %



382298

TTC

= 77 °C

Ejemplo 3

5. Se agitaron bien en atmósfera de nitrógeno y a 140° C, durante tres horas, 340 g del poliéster B con 81 g de la resina epóxida I (lo que corresponde a 2,0 equivalentes de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de grupos de carboxilo). Se obtuvo un producto cristalino (áducto III) de las propiedades siguientes:

10. Contenido de epóxido = 0,533 equivalentes epoxídicos por kg

TTC = 101° C

Endurecimiento:

15. a) Se calentaron a 110° C 188 g del aducto III, se mezclaron bien con 17,8 g de anhídrido de metilnadíc (lo que corresponde a 1,0 equivalente de anhídrido por 1,0 equivalente de grupos de epóxido), se evacuó brevemente y se coló en los moldes del Ejemplo 1, a), caldeados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C,

20. se obtuvieron cuerpos moldeados cristalinos y elásticos, de las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción según ISO (1 mm) = 233 kg/cm²

382298



Alargamiento en la rotura

según ISO (1 mm) = 400 %

TTC = 90 °C

5. b) Empleando 1,0 equivalente de anhídrido dodecenil-succínico en lugar de 1 equivalente de anhídrido de metilnadic y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 3, a), se obtuvieron cuerpos moldeados cristalinos, elásticos y tenaces, de las propiedades siguientes:

10. Resistencia a la tracción
según ISO (1 mm) = 227 kg/cm²
Alargamiento en la rotura
según ISO (1 mm) = 400 %
TTC = 89 °C

15. c) Empleando 0,5 equivalentes de anhídrido hexahidrof-tálico y 0,5 equivalentes de ácido sebácico en lugar de 1,0 equivalente de anhídrido de metilnadic y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 3, a), se obtuvieron cuerpos moldeados de las propiedades siguientes:

20. Resistencia a la tracción
según ISO (1 mm) = 117 kg/cm²
Alargamiento en la rotura
según ISO (1 mm) = 400 %
25. TTC = 95 °C

382298



Ejemplo 4

Se agitaron durante 2 horas, a 150° C y en atmósfera de nitrógeno, 367 g del poliéster C con 84,5 g de la resina epóxida I (lo que corresponde a 2 equivalentes de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de poliéster ácido).
5. Se obtuvo un producto cristalino claro (aducto IV) de las propiedades siguientes:

- | | | |
|-----|-------------------------------|--|
| | Contenido de epóxido | = 0,599 equivalentes epoxídicos por kg |
| 10. | TTC | = 104° C (máximos secundarios en 89° y 100° C) |
| | Peso de equivalentes de ácido | = 3900 |

Endurecimiento:

15. a) Se calentaron a 130° C 83,5 g del aducto IV, se mezclaron bien con 7,7 g de anhídrido hexahidroftálico (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de anhídrido) y 0,83 g de una solución al 6 % "hexilato sódico" en "hexantriol", se evacuó brevemente y se coló en los moldes del Ejemplo 1, a), caldeados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se obtuvieron cuerpos de moldeo cristalinos y elásticos, de las propiedades siguientes:
- 20.

382298



	Resistencia a la tracción según	
	ISO (1 mm)	= 166 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura	
	según ISO (1 mm)	= 370 %
5.	TTC	= 88 °C

- b) Se calentaron a 120° C 83,5 g del aducto IV se mezclaron bien con una mezcla de 70 g de bis-(4-aminociclohexil)-metano y 30 g de bis-4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de epóxido por 1,0 equivalente de átomos de hidrógeno activo ligados a nitrógeno), se evacuó brevemente y se coló en los moldes del Ejemplo 1, a), caldeados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 140° C, se obtuvieron cuerpos de moldeo cristalinos y elásticos, semejantes a ebonita,
- 10.
15. con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la tracción según	
	ISO (1 mm)	= 220 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura según	
	ISO (1 mm)	= 180 %
20.	TTC	= 98 °C

382298



Ejemplo 5

Se agitaron durante una hora, a 140° C y en atmósfera de nitrógeno, 359 g del poliéster C con 63,3 g de diglicidil-5,5-dimetil-hidantoína, de un contenido de epóxido de 7,93 equivalentes epoxídicos por kg, (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos de carboxilo por 2 equivalentes de grupos de epóxido) (resina epóxida III). Se obtuvo un producto cristalino y claro (aducto V), con punto de fusión de 106° C y un contenido de epóxido de 0,48 equivalentes epoxídicos por kg.

10. Endurecimiento:

a) Se calentaron a 130° C 208 g del aducto V, se mezclaron bien con 17,8 g de anhídrido de metilnadic (lo que corresponde a 1,0 equivalente de grupos epoxídicos del aducto por 1,0 mol de anhídrido) y, después de breve evacuación se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, a), previamente caldeados, y se la endureció a 160° C durante 16 horas. Se obtuvieron cuerpos de moldeo cristalinos, tenaces hasta gomosos, con las propiedades siguientes:

	TTC	=	91° C
20.	Resistencia a la tracción según ISO (1 mm)	=	230 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura según ISO (1 mm)	=	330 %

382298



b) Empleando 5,90 g de bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano (1,0 equivalente de átomos de hidrógeno activos) en lugar de 17,8 g de anhídrido de metilnadic y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 5, a), se obtuvieron cuerpos de moldeo algo más rígidos, de las propiedades siguientes:

	TTC	=	97° C
	Resistencia a la tracción según ISO (1 mm)	=	190 kg/cm ²
10.	Alargamiento en la rotura según ISO (1 mm)	=	100 %

Ejemplo 6

Se agitaron durante una hora, a 140° C y en atmósfera de nitrógeno, 258 g del poliéster c con 67,5 g de éter diometan-(beta-metilglicidílico), de un contenido de epóxido de 443 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde a 1 equivalente de grupos de carboxilo por 2 equivalentes de grupos de epóxido) (resina epóxida IV) y 0,05 g de una solución al 50 % de cloruro de tetrametilamonio en agua. Se obtuvo un producto cristalino claro (aducto I), con punto de fusión de 104° C y un contenido de epóxido de 0,88 equivalentes epoxídicos por kg.

- 44 -
382298



Endurecimiento:

Se calentaron a 130° C 113,7 g del aducto VI 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 anhídrido). Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, a), previamente caldeados, y se endureció a 160° C durante 16 horas. Se obtuvieron cuerpos de moldeo tenaces hasta gomosos, con las propiedades siguientes:

10.	TTC	=	90 °C
	Resistencia a la tracción según ISO (1 mm)	=	210 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura según ISO (1 mm)	=	430 %

15. Ejemplo 7

Se agitaron a 140° C durante 1 1/2 horas 315,5 g del poliéster D (1,0 equivalente de grupos de carboxilo) con 40 g de la resina epóxida I (2,0 equivalentes de grupos de epóxido). Se obtuvo un aducto cristalino (aducto VII) con punto de fusión de 110° C y un contenido de epóxido de 0,5 equivalentes epoxídicos por kg.

382298



Endurecimiento:

Se calentaron a 130° C 200 g del aducto VII (1,0 equivalente) y se mezclaron bien con 26,6 g de anhídrido dodecenilsuccínico (1,0 mol). Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, a), previamente caldeados, y se la endureció a 160° C durante 16 horas. Se obtuvieron cuerpos de moldeo gomosos, muy tenaces y con las propiedades siguientes:

	TTC	=	98 °C
10.	Resistencia a la tracción según ISO (1 mm)	=	200 kg/cm ²
	Alargamiento en la rotura según ISO (1 mm)	=	370 %

Ejemplo 8

15. Se agitaron durante una hora, a 140° C y en atmósfera de nitrógeno, 344 g del poliéster c (2,0 equivalentes de grupos carboxílicos) con 68,2 g de éster diglicídico de ácido delta⁴-tetrahidroftálico, de un contenido de epóxido de 6,45 equivalentes epoxídicos por kg (resina epóxida V).
20. Se obtuvo un producto cristalino, con punto de fusión de 105° C y un contenido de epóxido de 0,48 equivalentes epoxídicos por kg (aducto VIII).

382298



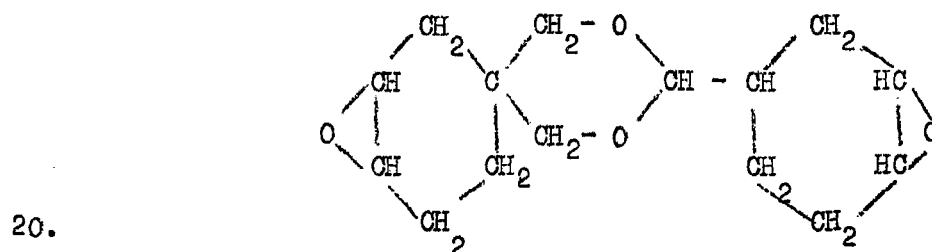
Endurecimiento:

Se calentaron a 130° C 208 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 carboxilo por 2,2 equivalentes de grupos de epóxido). Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1,a), caldeados previamente. Después de 16 horas de tratamiento térmico a 160° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

- | | | | |
|-----|--|---|------------------------|
| | TTC | = | 83 °C |
| 10. | Resistencia a la tracción según ISO (1 mm) | = | 170 kg/cm ² |
| | Alargamiento en la rotura según ISO (1 mm) | = | 250 % |

Ejemplo 9

15. Se agitaron a 140° C, durante una hora, 69,5 g de una resina epóxida cicloalifática de la estructura:



382298



(= 3,4-epoxihexahidrobencal-3',4'-epoxiciclohexan-1',1'-dimetanol)

5. de un contenido de epóxido de 6,4 equivalentes epoxídicos por kg (resina epóxida VI), con 394 g del poliéster C. Se obtuvo un producto cristalino, con punto de fusión de 105° C y un contenido de epóxido de 0,70 equivalentes epoxídicos por kg (aducto IX).

Endurecimiento:

10. Se calentaron a 130° C 142 g (1,0 equivalente) del aducto IX y se mezclaron bien con 26,6 g de anhídrido dodecenilsuccínico. Después de breve tratamiento en vacío, se coló la mezcla en los moldes del Ejemplo 1, caldeados previamente, y se endureció a 160° C durante 16 horas. Se obtuvieron cuerpos de moldeo que no cristalizaron hasta pasadas
15. unas horas. Los cuerpos, cristalinos y gomosos, tenían las propiedades siguientes:

	TTC	=	85 °C
	Resistencia a la tracción según ISO (1 mm)	=	110 kg/cm ²
20.	Alargamiento en la rotura según ISO (1 mm)	=	180 %

382298



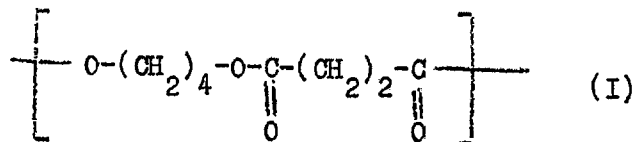
REIVINDICACIONES

=====

5. 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. 11607/69 del 30 de Julio de 1.969 y 8529/70 del 8 de Junio de 1.970.

10. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos aductos provistos de grupos epoxídicos, a base de compuestos poliepoxídicos y poliésteres ácidos débilmente ramificados, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de aducto:

15. a) poliésteres débilmente ramificados, provistos de grupos carboxílicos terminales y con un peso molecular medio de 1200 aproximadamente a 20 000 aproximadamente, que constan de 99 a 90 porcentajes molares del elemento estructural de la fórmula



ref.



382298

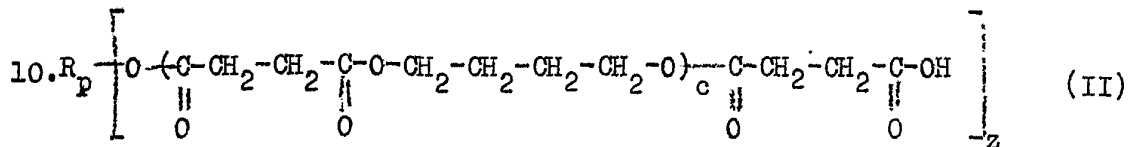
con

b) compuestos diepoxídicos,

para lo cual se introducen, por 1 equivalente de grupos de epóxido, 0,1 hasta 0,65 a lo sumo, y preferentemente

5. 0,4 hasta 0,6 a lo sumo, equivalentes de grupos de carbono.

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



en la que

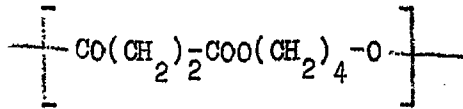
15. R_p significa el radical hidrocarbúrico (obtenido por separación de los grupos hidroxílicos) de un polialcohol o polifenol alifático o cicloalifático beta-valente;

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

20. y la cifra

c , que indica el número medio de los elementos estructurales

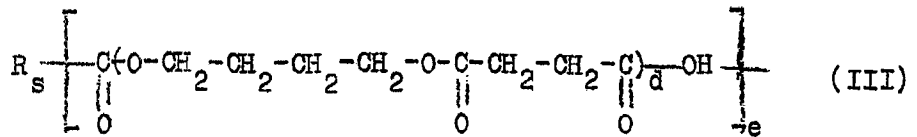
382298



por cadena ramificada lineal, está elegida de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 20 000 aproximadamente.

5.

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



10.

en la que

R_s significa el radical hidrocarbúrico (obtenido por separación de los grupos carboxílicos) de un ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático e-valente;

15.

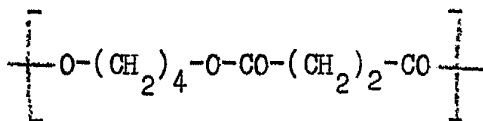
e significa un número por valor de 3 a 6 (preferentemente, 3 ó 4);

y la cifra

d que indica el número medio de los elementos estructurales

20.

382298



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

5.

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

10.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, en concepto de compuestos diepoxídicos b), compuestos diepoxídicos cicloalifáticos que tienen en la molécula por término medio dos grupos 1,2-epoxídicos ligados cada uno a un anillo carbocíclico.

15.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse, en concepto de compuestos diepoxídicos b), compuestos diglicídicos de la serie N-heterocíclica cuyo anillo heterocíclico presenta, una vez a lo menos, la agrupación

20.

Mi

382298



y en el que los dos grupos glicidílicos están enlazados directamente con átomos de nitrógeno endocíclicos.

5. 7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse, en concepto de compuestos diepoxídicos, éteres diglicidílicos de dioles o difenoles.
8. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse, en concepto de compuestos diepoxídicos, éteres diglicidílicos de ácidos carboxílicos bivalentes.
10. 9. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto diepoxídico, el 3,4-epoxihexahidrobencal-3',4'-epoxiciclohexan-1',1'-dimetanol.
15. 10. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto diepoxídico, la 1,1'-metilen-bis-(3-glicidil-5,5-dimetilhidantoina).
20. 11. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto diepoxídico, la N(1),N(3)-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoina.

[Handwritten signature]

382298



12. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto diepoxídico, el éter diglicidílico de butandiol-1,4.
13. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto diepoxídico, el éter di-(beta-metilglicidílico) de diometano.
14. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto diepoxídico, el éster diglicidílico de ácido tetrahidroftálico.
10. 15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por efectuarse la reacción de poliadición en presencia de un acelerador básico.
15. 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por emplearse, en concepto de acelerador, una amina terciaria.
17. Procedimiento para la preparación de nuevos aductos.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 53 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 29 de Julio de 1.970

p.a.

JAIME ISERN

Firmado por JAIME ISERN

Jf.