

433 032



Case 3-9171+

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ADUCTOS PREPRO-
LONGADOS, PROVISTOS DE GRUPOS DE EPOXIDO", a favor de la
firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA(Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos aductos
preprolongados provistos de grupos epoxídicos, un proce-
dimiento para prepararlos y su empleo en mezclas de resina
epoxídica endurecibles para la preparación de materias
de moldeo.

5.
Se sabe que es posible aumentar la flexibilidad
de las materias de moldeo hechas de resinas epoxídicas si
se les añaden flexibilizadores, como polialquilenglicoles
o poliésteres de cadena larga. Este tipo de flexibilización
10. tiene sin embargo el inconveniente de que las materias de
moldeo resultan relativamente frágiles a temperaturas



bajas, mientras que a temperatura alta pierden rápidamente su resistencia mecánica.

- Se ha propuesto ya, en las patentes británicas 1.182.728 y 1.183.434, emplear para la propprolongación
5. de resinas epoxídicas o como flexibilizadores en las mezclas endurecibles de resina epoxídica poliésteres alifáticos de cadena larga. El endurecimiento de las resinas epoxídicas así propprolongadas o de las mezclas de resina epoxídica así flexibilizadas da ciertamente materias de
10. moldeo flexibles y resistentes al impacto, en las que las propiedades mecánicas dependen ampliamente de la temperatura; pero estas materias de moldeo presentan, junto a resistencias a la tracción medianas y alargamientos de ruptura medianos, tenacidades (semiproducto de la resistencia a la tracción y el alargamiento de ruptura) solamente
15. moderadas.

- Se sabe además por la patente británica nº 1.264.647 que se obtienen materias de moldeo con resistencias a la tracción sumamente altas si se endurecen
20. resinas epoxídicas provistas a lo menos de un anillo carbocíclico o heterocíclico con anhídridos policarboxílicos provistos a lo menos de un anillo carbocíclico, en presencia de poliésteres ácidos que contengan anillos carbocíclicos o heterocíclicos. Pero estas materias de
25. moldeo tienen sólo escaso alargamiento de ruptura y por tanto también escasa tenacidad.

Ahora se ha descubierto que por propprolongación de resinas epoxídicas con dos poliésteres estructurados diferentemente uno de otro se obtienen aductos



provistos de grupos epoxídicos que son bien elaborables y que se pueden endurecer para formar materias de moldeo flexibles que presentan mayor alargamiento de ruptura y por tanto tenacidad muy mejorada y que se distinguen especialmente por alta resistencia a la rotura ulterior.

5.

Objeto de este invento son pues mezclas de resina epoxídica que contienen aductos preprolongados provistos de grupos epoxídicos, hechas de

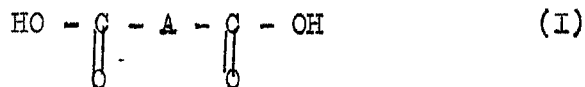
i) un aducto provisto de grupos epoxídicos que se obtiene por reacción de

10.

a) un compuesto poliepoxídico con

b) 0,3 a 0,5 equivalentes de grupos carboxílicos, por 1 equivalente de epóxido del compuesto poliepoxídico a), de un ácido poliésterdicarboxílico de cadena larga de la fórmula I

15.



en la que el radical

A significa un radical de poliéster de cadena largo en el que alternan cadenas insubstituidas o substituidas de alquilenos y/o alquilenos con grupos de éster carboxílico, siendo el cociente Z/Q (donde Z es el número de los átomos de carbono existentes en el elemento estructural recurrente del radical B y Q es el número de los puentes de oxígeno existentes en el elemento estructural recurrente del radical B) 4 por lo

20.

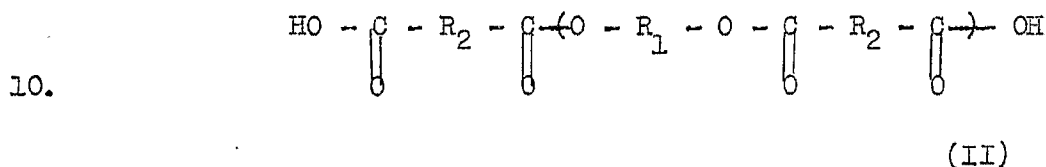
25.



menos y de preferencia 5 por lo menos y siendo además el número total de los átomos de carbono existentes en el radical B 50 por lo menos;

y

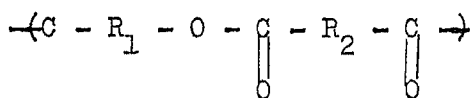
- 5. 2) 0,3 a 0,5 equivalentes de grupos carboxílicos, por 1 equivalente de epóxido del aducto 1) provisto de grupos epoxídicos, de un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula II



en la que

- 15. R_1 y R_2 significan radicales divalentes alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos, cicloalifático-alifáticos, aromáticos o heterocíclico-alifáticos y uno a lo menos de los dos radicales R_1 y R_2 debe contener un anillo carbocíclicos o heterocíclico o un sistema cíclico de este tipo;

- 20. por cada anillo no están contenidos más de 3 grupos metilénicos en el elemento estructural recurrente de la fórmula



- 25.

y

n significa un número por valor de 1 a 30, y



preferentemente de 4 a 20.

De preferencia, las mezclas de resina epoxídica de este invento contienen aductos preprolongados, provistos de grupos epoxídicos, hechos de

5. 1) un aducto provisto de grupos epoxídicos que se obtiene por reacción de un compuesto poliepoxídico con 0,4 a 0,5 equivalentes de grupos carboxílicos, por 1 equivalente de epóxido del compuesto poliepoxídico, del ácido poliésterdicarboxílico de
10. cadena larga de la fórmula I y
2) 0,4 a 0,5 equivalentes de grupos carboxílicos, por 1 equivalente del aducto 1) provisto de grupos epoxídicos, del ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula II.
15. Los aductos preprolongados provistos de grupos epoxídicos se preparan haciendo reaccionar en caliente los aductos 1) provistos de grupos epoxídicos con los ácidos poliésterdicarboxílicos de la fórmula II, en la relación de equivalentes indicada, con formación de aducto.
20. Normalmente se actúa en el intervalo de temperatura de 100 a 200° C, y preferentemente de 120 a 180° C.
Los aductos 1) provistos de grupos epoxídicos son compuestos conocidos y pueden prepararse según el procedimiento descrito en la patente británica 1.182.728,
25. haciendo reaccionar en caliente, con formación de aducto, compuestos de diepóxido con ácidos dicarboxílicos de cadena larga de la fórmula I, empleando por 1 equivalente de grupos epoxídicos de 0,5 a 0,3 equivalentes de grupos carboxílicos.

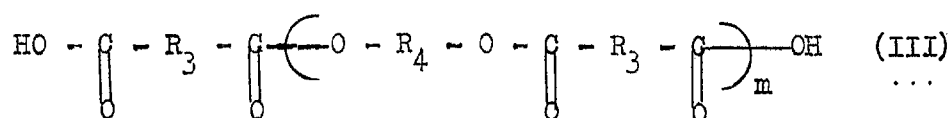


5. Para la preparación de los aductos provistos de grupos epoxídicos son aptas todas las clases de compuestos poliglicidílicos, como, por ejemplo, los éteres poliglicidílicos de polifenoles o polialcoholes, los ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, los compuestos poliglicidílicos de N-heterociclos (como hidantoína, dihidrouracilo, bencimidazolona o ácido cianúrico) y los diepóxidos cicloalifáticos. De preferencia se emplean compuestos diglicidílicos aromáticos, cicloalifáticos o N-heterocíclicos y los compuestos de diepóxido cicloalifático.

10.

15. Los ácidos dicarboxílicos de cadena larga empleados para la preparación de los aductos provistos de grupos epoxídicos son poliésteres ácidos con dos grupos carboxílicos terminales.

Los poliésteres ácidos empleados preferentemente corresponden a la fórmula III



20. en la que

R_3 y R_4 significan cadenas insustituídas o sustituidas de alquilenos o alquenileno y cada uno de los dos radicales R_3 y R_4 debe contener a lo menos tantos átomos de carbono que la suma de los átomos de carbono en R_3 y R_4 juntos importe 8 por lo menos;

25.

y el número

\underline{m} está elegido tal que el producto de \underline{m} y de

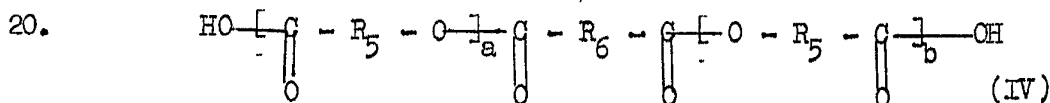


la suma del número de átomos de C en $R_3 +$
 los átomos de C en R_4 importe 50 por lo menos.

4
 Pero también es posible emplear poliésteres

5. ácidos preparados por condensación de un ácido dicarboxílico pertinente con una mezcla de dos o más dioles pertinentes; o, viceversa, por condensación de un diol pertinente con una mezcla de dos o más ácidos dicarboxílicos pertinentes, en la proporción cuantitativa estequiométrica recíprocamente correcta. Naturalmente, también es posible
10. preparar poliésteres ácidos por condensación de mezclas de diversos ácidos dicarboxílicos con mezclas de diversos dioles, con tal de que se observen las condiciones postuladas antes para el cociente Z^uQ y el número total de átomos de carbono en la cadena de poliéster.

15. Para la preparación de los aductos provistos de grupos epoxídicos son asimismo aptos los poliésteres ácidos de cadena larga que se obtienen por adición de $(a + b)$ moles de una lactona a 1 mol de un ácido dicarboxílico alifático y que corresponden a la fórmula IV



en la que

- R_5 significa una cadena alquilénica de 5 átomos de carbono por lo menos;
25. R_6 representa un radical de hidrocarburo alifático;
- y los números a y b están elegidos tales que el producto de



(a + b) y de la suma (átomos de C en R_5)
importe 50 por lo menos.

- En estos poliésteres de cadena larga el elemento estructural recurrente en la cadena de poliéster es pues formado por la lactona empleada, y en el elemento estructural está contenido un solo puente de oxígeno. En este caso el cociente Z/O es igual al número de los átomos de carbono en el radical de hidrocarburo de la lactona de que está estructurado el poliéster ácido.
- 5.
10. La preparación de los aductos provistos de grupos epoxídicos se efectúa normalmente por simple fusión conjunta del compuesto diepoxídico con el poliéster ácido respectivo, en las proporciones cuantitativas estequiométricas prescritas. Como norma se actúa aquí en el intervalo de temperatura de 100 a 200° C, y preferentemente de 130 a 180° C.
- 15.
20. Los ácidos poliésterdicarboxílicos de la fórmula II empleados para la preprolongación de los aductos provistos de grupos epoxídicos son compuestos conocidos y pueden obtenerse, según el procedimiento descrito en la patente británica 1.264.647, mediante policondensación de dioles de la fórmula $HO-R_1-OH$ con ácidos dicarboxílicos de la fórmula $HOOC-R_2-COOH$ en la relación molar correspondiente. Aquí hay que cuidar además de elegir los componentes poliéstéricos de modo que o bien el componente dióxico o el componente ácido contenga uno o varios anillos, o bien ambos componentes contengan uno o varios anillos, y que las cadenas alifáticas contenidas en el elemento estructural de la fórmula II no sean demasiado
- 25.



5. largas. Por ejemplo, un ácido dicarboxílico con más de tres grupos metilénicos en la molécula solamente es apto para los fines de este invento cuando el diol empleado para la esterificación presenta un número correspondiente de anillos. Un poliéster hecho de ácido adípico y bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano o 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3 satisfaría pues dicha condición.

10. Como es lógico, cabe emplear también los poliésteres que se preparan por condensación de un ácido dicarboxílico pertinente con una mezcla de dos o más dioles pertinentes o, viceversa, por condensación de un diol pertinente con una mezcla de dos o más ácidos dicarboxílicos pertinentes, en la relación cuantitativa estequiométrica recíprocamente correcta. Naturalmente, es posible emplear 15. asimismo poliésteres preparados por condensación de mezclas de diversos ácidos dicarboxílicos con mezclas de diversos dioles, con tal de que se observen las condiciones postuladas antes para los elementos estructurales.

20. Además, la relación molar entre el diol y el ácido dicarboxílico debe elegirse tal para la poliocondensación que el elemento estructural de la fórmula II aparezca por lo menos tres veces en el poliéster.

25. En concepto de ácidos dicarboxílicos provistos de un anillo a lo menos que pueden servir para estructurar los poliésteres con el elemento estructural de la fórmula II cabe señalar: el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido tetracloroftálico, el ácido tetrahidroftálico, el ácido hexahidroftálico, el ácido 4-metilhexahidroftálico, el ácido 3,6-endometilen-



5. tetrahidroftálico, el ácido metil-3,6-endometilentetrahidroftálico, el ácido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilentetrahidroftálico, el ácido difénico, el ácido fenilendiacético, el ácido hidroquinon-0,0'-diacético, el ácido diometan-0,0'-diacético y los ácidos naftalindicarboxílicos.

10. Siempre que para la esterificación se elija como copartícipe un diol que contenga a lo menos un anillo, entran también en cuenta los ácidos dicarboxílicos acíclicos, como, por ejemplo, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido alilsuccínico, el ácido dodecilsuccínico y el ácido dodecenilsuccínico.

15. A título de dialcoholes que contienen a lo menos un anillo y que pueden servir para formar el poliéster con el elemento estructural de la fórmula II merecen mención: el 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y los derivados ciclohexénicos insaturados respectivos, como, por ejemplo, el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3 y el 1,1-bis-(hidroximetil)-2,5-endometilenciclohexeno-3; los difenoles hidrogenados, como la cis-quinita, la trans-quinita, la resorcita, el 1,2-dihidroxiciclohexano, el bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano y el 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano; el triciclo-
20. (5.2.1.0^{2,6})decan-3,9- o -4,8-diol; los aductos de glicoles a dialiliden-pentaeritrita, como el 3,9-bis-(hidroxi-etoxietil)-espirobi(metadioxano), y los dioles que contienen el anillo N-heterocíclico, como la 1,3-bis-(2-hidroxi-
- 25.



- etil)-5,5-dimetil-hidantoína, la 1,3-bis-(2-hidroxi-n.propil)-5-isopropil-hidantoína, la 1,3-bis-(2-fenil-2-hidroxi-etil)-5,5-dietil-hidantoína, la 1,1'-metilen-bis-(3-beta-hidroxi-etil-5,5-dimetil-hidantoína), la 1,1'-metilen-bis-(3-beta-hidroxi-n.propil-5,5-dimetil-hidantoína),
5. la 1,3-bis-(2-hidroxi-etil)-bencimidazolona, la 1,3-bis-(2-hidroxi-n.propil)-bencimidazolona, la 1,3-bis-(2-fenil-2-hidroxi-etil)-bencimidazolona y los derivados total o parcialmente benzohidrogenados.
10. Para la síntesis de los poliésteres pueden utilizarse también en concepto de dioles los difenoles, como la hidroquinona, la resorcina, la pirocatequina o el diometano (= 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano).
15. Siempre que en la esterificación se elija como copartícipe un ácido dicarboxílico que contenga a lo menos un anillo, entran también en cuenta los dioles acíclicos como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol y neopentilglicol.
20. La preparación de los aductos preprolongados provistos de grupos epoxídicos se realiza normalmente por simple fusión conjunta de los aductos provistos de grupos epoxídicos con los ácidos poliésterdicarboxílicos de la fórmula (II), en la proporciones cuantitativas estequiométricas prescritas. Como norma se actúa para ello en el
25. intervalo de temperatura de 100 a 200° C, y preferentemente de 130 a 180° C.

Los aductos preprolongados y provistos de grupos epoxídicos a que se refiere este invento reaccionan



- con los endurecedores usuales para los compuestos poli-
epoxídicos. Por lo tanto, se los puede reticular por adi-
ción de tales endurecedores de manera análoga a la de los
otros compuestos de epóxido polifuncionales. A título de
tales endurecedores conocidos entran en cuenta, por ejem-
plo, las poliaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromá-
ticas, los anhídridos policarboxílicos alifáticos, hidro-
aromáticos y aromáticos y los catalizadores del endure-
cimiento, como las aminas terciarias o los complejos de
trifluoruro de boro. Se utilizan con preferencia los en-
durecedores de este tipo que en la reacción con el poli-
epóxido empleado como materia de partida para la prepa-
ración de los aductos (o sea inflexibilizado) solo dan
materias de moldeo endurecidas que tienen una resistencia
mecánica de la forma en caliente, según Martens DIN
53.458, de 90° C por lo menos, y preferentemente de 140°
C por lo menos.

- Tales endurecedores de uso preferido son, por
ejemplo, los anhídridos policarboxílicos cicloalifáticos,
como el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido hexa-
hidroftálico, el anhídrido metilhexahidroftálico, el
anhídrido endometilentetrahidroftálico, el anhídrido
metil-endometilen-tetrahidroftálico (= anhídrido de me-
tilnadic) y el aducto de Diels-Alder a base de 2 moles
de anhídrido maleico y 1 mol de 1,4-bis-(ciclopentadienil)-
-2-buteno; o ciertos anhídridos policarboxílicos aromá-
ticos, como el anhídrido trimelítico o el dianhídrido
piromelítico.

En el endurecimiento con anhídridos pueden



emplearse al mismo tiempo en ocasiones aceleradores, como aminas terciarias (por ejemplo, el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol) o alcoholatos de metales alcalinos (por ejemplo, metilato sódico o hexilato sódico). En el endurecimiento con anhídridos carboxílicos de los aductos preprolongados y provistos de grupos epoxídicos a que se refiere este invento se emplean convenientemente, por 1 equivalente-gramo de grupos de epóxido, de 0,5 a 1,2 equivalentes-gramo de grupos de anhídrido.

5. Los aductos preprolongados y provistos de grupos de epóxido de este invento pueden utilizarse también como agentes modificadores de las resinas epoxídicas endurecibles convencionales. Para que se conserven ampliamente las ventajosas propiedades de las materias de moldeo hechas de los aductos preprolongados y provistos de grupos de epóxido de este invento, la cantidad añadida de resinas epoxídicas convencionales debería medirse de modo que no sobrepase una proporción de 40 % en peso respecto a la cantidad total de resina epoxídica.

10. La expresión "endurecimiento" significa, en la forma como aquí se usa, la conversión de los aductos preprolongados en productos reticulados, insolubles e infusibles, y ello por lo general con moldeación simultánea en cuerpos moldeados, como cuerpos de fundición, cuerpos prensados o laminados o bien artículos planos, como películas de barniz o laca o adherencias. Objeto de este invento es por lo tanto también el empleo de los aductos preprolongados de este invento junto con endurecedores para las resinas epoxídicas (como poliaminas o anhí-
- 15.
- 20.
- 25.



dridos policarboxílicos) y eventualmente resinas epoxídicas convencionales, en mezclas endurecibles aptas para la preparación de materias moldeadas, como cuerpos de moldeo, revestimientos o adherencias.

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

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

15. Las mezclas endurecibles, sin relleno o con relleno, pueden servir especialmente de resinas de laminación, resinas de inmersión, resinas de impregnación, resinas para colada o masas de embutición y aislamiento para la Electrotecnia. Pueden utilizarse además con buen resultado para todos los otros campos de la técnica en que se utilizan las resinas epoxídicas corrientes; por ejemplo, como aglomerantes, adhesivos, pinturas, barnices o lacas, masas para prensa y polvos de sinterización.

I. Preparación de las materias de partida

25. A) Preparación de los poliésteres alifáticos de cadena larga

Poliéster I

Se mezclaron 1110 g (5,5 moles) de ácido



5. sebácico con 520 g (5,0 moles) de neopentilglicol (lo que corresponde a una relación molar de 11 : 10) y se calentó la mezcla a 185° C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se la dejó reaccionar durante 5 horas a 185° C y durante 2 horas bajo 24 - 16 Torr. El poliéster resultante fue una masa amarilla, viscosa, con un peso de equivalentes de ácido de 1080 (en teoría, 1450).

Poliéster II

10. Se mezclaron 1168 g (8 moles) de ácido adípico con 728 g (7 moles) de neopentilglicol y se calentó la mezcla a 170° C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se la calentó en el curso de 4 horas hasta 210° C y luego se la dejó reaccionar durante 2 horas a 180° C bajo 14 Torr.

15. El poliéster resultante es una masa amarilla, viscosa, con un peso de equivalentes de ácido de 705 (en teoría, 822).

Poliéster III

20. Se mezclaron en un matraz de sulfonación con refrigerador descendente 803 g (5,5 moles) de ácido adípico y 590 g (5,0 moles) de hexandiol-1,6 (lo que corresponde a una relación molar de 11 : 10) y se calentó la mezcla a 180-190° C durante 12 horas, bajo nitrógeno. El producto presentó entonces un peso de equivalentes de ácido de 1102 (en teoría, 1213) y cristalizó despacio a la temperatura del ambiente al ser almacenado.

25.

Poliéster IV

Se mezclaron 380,5 g (2,025 moles) de ácido



5. acelaico con 169,0 g (0,825 moles + 3 % de exceso) de butandiol-1,3 (lo que corresponde a una relación molar de 10 : 9) y se calentó la mezcla a 160° C bajo nitrógeno. Luego se la dejó reaccionar durante 5 horas a 160° C y durante 20 horas bajo 40-20 mm de Hg, a la misma temperatura. Se desdoblaron así 60,3 g de agua (en teoría, 65,5 g). El producto de la reacción resultó ser una masa parda, límpida y viscosa, con un peso de equivalentes de ácido de 1160 (en teoría, 1183).

10. B) Preparación de los aductos provistos de grupos de epóxido

Aducto I

15. Se dejaron reaccionar a 140° C durante 3 horas 1080 g (1,0 equivalente de ácido) del poliéster I y 390 g (2,5 equivalentes de epóxido) de 3',4'-epoxi-hexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol. El aducto resultante fue una masa pardoobscura, muy viscosa, con un peso de equivalentes de epóxido de 968.

Aducto II

20. Se dejaron reaccionar a 140° C durante 3 horas 2000 g del poliéster II y 1000 g de éter diglicídico de bisfenol A con 5,4 equivalentes de epóxido por kg (lo que corresponde a una relación de 1 equivalente de carboxilo por 2 equivalentes de epóxido). El aducto resultante fue una masa pardo clara, viscosa y con un peso de equivalentes de epóxido de 1290.

Aducto III

25. Se dejaron reaccionar a 140° C durante 3 horas



5. 600 g del poliéster II y 300 g de éster diglicidílico de ácido tetrahidroftálico con un contenido de epóxido de 6,4 equivalentes de epóxido por kg (lo que corresponde a una relación de 1 equivalente de carboxilo por 2 equivalentes de epóxido). El aducto resultante fue una masa poco viscosa, pardo clara y con un peso de equivalentes de epóxido de 1062.

Aducto IV

10. Se trataron con 192,5 g (1,25 equivalentes de epóxido) de un éster diglicidílico de ácido tetrahidroftálico de fabricación industrial 551,0 g (0,5 equivalentes de ácido) del poliéster III y se dejó reaccionar la mezcla durante 20 minutos a 110° C y durante 80 minutos a 130° C. El peso de equivalentes de epóxido del aducto resultante fue entonces de 921 (en teoría, 895). El producto era muy viscoso, de color amarillo claro, y a la temperatura del ambiente se produjo cristalización parcial.

Aducto V

20. Se trataron con 147,4 g (1,14 equivalentes de epóxido) de 1,3-diglicidilbencimidazolona 526 g (0,456 equivalentes de ácido) del poliéster IV (lo que corresponde a 2,5 equivalentes de epóxido por 1 equivalente de ácido) y se dejó reaccionar la mezcla a 125-130° C durante una hora. El aducto resultante tenía entonces un peso de equivalentes de epóxido de 985 (en teoría, 968) y constituía una masa parda, límpida, muy viscosa.

25.

Aducto VI

Se mezclaron 1000 g (0,906 equivalentes de



5. ácido) del poliéster III con 1000 g (5,4 equivalentes de ácido) de un éter diglicídico de bisfenol A de fabricación industrial y se calentó la mezcla a 140° C, con agitación. Al cabo de 3 horas se interrumpió la reacción. El peso de equivalentes de epóxido de la masa cristalina fué entonces de 392.

C) Preparación de los poliésteres con anillos

Poliéster A

10. Se mezclaron 433,6 g (2,75 moles) de anhídrido hexahidroftálico con 362,0 g (2,5 moles + 2 % de exceso) de 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3 (lo que corresponde a una relación molar de 11 : 10) y se calentó la mezcla a 185° C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se la dejó reaccionar durante 15 horas a 185° C y
15. durante 7 horas bajo 12 Torr, a la misma temperatura. El producto resultante constituyó una masa vidriosa, límpida y amarillenta, con un peso de equivalentes de ácido de 1215 (en teoría, 1476) y una temperatura de transición a vidrio de 51° C.

20. Poliéster B

25. Se calentaron a 160° C bajo atmósfera de nitrógeno 924 g (6 moles) de anhídrido hexahidroftálico con 710 g (5 moles) de 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3 y se dejó reaccionar la mezcla durante 3 horas a 160° C, durante 2 horas a 180° C y durante 9 horas bajo 35 - 55 Torr, a 180° C. El poliéster resultante era una masa sólida de color pardo claro, con un peso de equivalentes de ácido de 704 (en teoría, 781) y una temperatura de transición a vidrio de 40° C.



Poliéster C

5. Se mezclaron 808,5 g (5,25 moles) de anhídrido hexahidroftálico con 724 g (5,0 moles + 2% de exceso) de 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3 (lo que corresponde a una relación molar de 21 : 20) y se calentó la mezcla a 180° C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se la dejó reaccionar durante 5 horas a 180° C y durante 58 horas bajo 60-65 Torr, a la misma temperatura. El poliéster resultante era una masa sólida, de color pardo claro, con punto de fusión de 80-90° C y un peso de equivalentes de ácido de 2518 (en teoría, 2857). La temperatura de transición a vidrio del poliéster era de 85° C.
- 10.

Poliéster D

15. Se mezclaron en un matraz de sulfonación con refrigerador descendente 1293,6 g (8,4 moles) de anhídrido hexahidroftálico y 1615,0 g (7,0 moles + 2% de exceso) de 1,3-bis-(2-hidroxietil)-1,2,3,6-tetrahidrobencimidazolona (lo que corresponde a una relación molar de 6:5) y se dejó reaccionar la mezcla a 190° C durante 48 horas, bajo nitrógeno. El peso de equivalentes de ácido fue entonces de 929 (en teoría, 991). El producto constituye una masa vidriosa, límpida, de color pardo claro.
- 20.

Poliéster E

25. Se mezclaron en un matraz de sulfonación con refrigerador descendente 770 g (5 moles) de anhídrido hexahidroftálico y 1584 g (4,5 moles) de 1,1'-metilen-bis-[3-(2'-hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoina se



5. trató la mezcla con 1,1 g de ácido p-toluensulfónico y se la dejó reaccionar durante 40 horas a 200-210° C, bajo nitrógeno. Se obtuvo así un producto con un peso de equivalentes de ácido de 2182 (en teoría, 2282). El poliéster tenía color amarillo claro y era de consistencia vidriosa.

Poliéster F

10. Se fundieron conjuntamente en un matraz de sulfonación con refrigerador descendente 814 g (5,5 moles) de anhídrido ftálico y 720 g (5,0 moles) de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y a continuación se calentó la fusión durante 18 horas a 160-170° C, bajo nitrógeno. Destilación así 79 g de agua (en teoría, 81 g) y el peso de equivalentes de ácido fue de 1478 (en teoría, 1453).
15. El producto constituía una masa de color débilmente amarillento.

II. Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

20. Se dejaron reaccionar a 140° C durante 3 horas 284 g (0,22 equivalentes de epóxido) del aducto II y 70,4 g (0,1 equivalente de ácido) del poliéster B. La resina epoxídica obtenida después del enfriamiento era una masa de color pardo claro, muy viscosa hasta gomosa, con un peso de equivalentes de epóxido de 2130.

Ejemplo 2

25. Se dejaron reaccionar a 140° C durante 3 horas 242 g (0,25 equivalentes de epóxido) del aducto I y 121,5 g (0,1 equivalente de ácido) del poliéster A. La resina epoxídica obtenida después del enfriamiento

433032

- 21 -



era una masa parda, muy viscosa, con un peso de equivalentes de epóxido de 3850.

Ejemplo 3

5. Se dejaron reaccionar a 140° C durante 3 horas 242 g (0,25 equivalentes de epóxido del aducto I y 251,8 g (0,1 equivalente de ácido) del poliéster C. La resina epoxídica obtenida después del enfriamiento era una masa parda, muy viscosa, con un peso de equivalentes de epóxido de 3330.

Ejemplo 4

10. Se dejaron reaccionar a 170-180° C durante 2 horas 234 g (0,32 equivalentes de epóxido) del aducto III y 251,8 g (0,1 equivalente de carboxilo) del poliéster C. La resina epoxídica obtenida después del enfriamiento era una masa parda, viscosa, con un peso de equivalentes de epóxido de 2780.

Ejemplo 5

20. Se dejaron reaccionar a 140-150° C durante 3 horas 230 g (0,25 equivalentes de epóxido) del aducto IV y 147,8 g (0,1 equivalente de carboxilo) del poliéster F (lo que corresponde a una relación molar de 2,5 : 1). El aducto resultante era ligeramente amarillo y débilmente cristalino y tenía un peso de equivalentes de epóxido de 3480.

Ejemplo 6

25. Se dejaron reaccionar a 140-150° C durante 3 horas 117,7 g (0,3 equivalentes de epóxido) del aducto VI y 92,9 g (0,1 equivalente de carboxilo) del poliéster D (lo que corresponde a una relación molar de 3:1).

POOR
QUALITY



El aducto resultante era una masa amarilla, ligeramente turbia, con un peso de equivalentes de epóxido de 1320.

Ejemplo 7

5. Se mezclaron 185,8 g (0,2 equivalentes de carboxilo) del poliéster D, que contiene estructura cíclicas, y 492,5 g (0,5 equivalentes de epóxido) del aducto V descrito antes y se calentó la mezcla despacio hasta 130° C. Luego se la dejó reaccionar a 130° C durante una hora, con lo que el aducto resultante presentó un peso de equivalentes de epóxido de 1923 (en teoría, 2261).
- 10.

Ejemplo 8

15. Se calentaron a 140° C 378 g (0,3 equivalentes de epóxido) del aducto II con 218 g (0,1 equivalente de carboxilo) del poliéster E, se mezcló bien y se dejó reaccionar durante 2 horas. Se obtuvo un producto tenaz hasta gomoso (peso de equivalentes de epóxido según la teoría, 2982).

III. Ejemplos de aplicación

=====

20. Ejemplo I

25. Se calentaron a 140° C y se mezclaron bien 213 g (0,1 equivalente de epóxido) de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 1, 37 g (0,2 equivalentes de epóxido) de éter diglicídílico de bisfenol A con 5,4 equivalentes de epóxido por kg, 46,2 g (0,3 equivalentes de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % en peso de bencildimetilamina. Después de evacuar brevemente para excluir las burbujas de aire, se vertió la mezcla en moldes de aluminio precaldeados y



tratados con un desmoldeador, que medían 150 x 150 x 4 mm y 150 x 150 x 1 mm, y se la endureció a 140° C durante 16 horas. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

5. Resistencia a la tracción
(según VSM 77101^{*}) = 29,1 N/mm²
Alargamiento de ruptura (según VSM 77101). = 223 %
Tenacidad = 32,4 N/mm²
10. Resistencia a la rotura ulterior (según DIN 53363^{**}) = 15, kg

Ejemplo II

Se mezclaron y endurecieron como en el Ejemplo I 385 g (0,1 equivalente de epóxido) de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 2, 15,4 g (0,1 equivalente de grupos anhídridos) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % en peso de bencildimetilamina. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

20. Resistencia a la tracción
(según VSM 77101) = 17,5 N/mm²
Alargamiento de ruptura
(según VMS 77101) = 370 %
Tenacidad = 32,4 N/mm²

25. * VSM = Norma de la Verein Schweizerischer Maschinenindustrien

** (DIN = Norma de la Industria Alemana)

N = Newton; 1 N = 1 kg x 1 m/seg²; 1 $\frac{N}{mm^2}$ = 10 kp/cm²
Tenacidad = $\frac{\text{Resistencia a la tracción} \times \text{Alargamiento de ruptura}}{2}$



Ejemplo III

Se elaboraron y endurecieron como en el Ejemplo I 115,5 g (0,03 equivalentes de epóxido) de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 2, 1,85 g (0,01 equivalente) de éter diglicidílico de bisfenol A con un contenido de epóxido de 5,4 equivalentes por kg, y 6,16 g (0,04 equivalentes de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

10. Resistencia a la tracción (según VSM 77101) = 18,5 N/mm²
Alargamiento de ruptura (según VSM 77101) = 300 %
Tenacidad = 27,75 N/mm².

Ejemplo IV

Procediendo como en el Ejemplo I, se elaboraron y endurecieron 333 g (0,1 equivalente de epóxido) de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 3, 15,4 g (0,1 equivalente de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % en peso de bencil-dimetilamina. Los cuerpos moldeados resultantes presentaron las propiedades siguientes:

20. Resistencia a la tracción (según VSM 77101) = 18,5 N/mm²
Alargamiento de ruptura (según VSM 77101) = 330 %
Tenacidad = 30,5 N/mm²

Ejemplo V

Procediendo como en el Ejemplo I, se elabo-



- raron y endurecieron 174 g (0,05 equivalentes de epóxido) de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 5, 92,5 g (0,5 equivalentes de epóxido) de éter diglicídico de bisfenol A y 92,4 g (0,6 equivalentes de carboxilo) de anhídrido hexahidroftálico. Se obtuvieron cuerpos moldeados blandos, pero muy tenaces. El ensayo de estos cuerpos dió los índices siguientes:

5. Resistencia a la tracción
(según VSM 77101) = 21 N/mm²
10. Alargamiento de ruptura
(según VSM 77101) = 270 %.

Ejemplo VI

- Procediendo como en el Ejemplo I, se elaboraron y endurecieron 132 g (0,1 equivalente de epóxido) de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 6, 12,8 g (0,1 equivalente de epóxido) de N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoina con un contenido de epóxido de 7,8 equivalentes de epóxido por kg, 53,2 g (0,2 equivalentes de carboxilo) de anhídrido dodecenilsuccínico y 1 g de bencildimetilamina. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

15. Resistencia a la tracción
(según VSM 77101) = 34 N/mm²
20. Alargamiento de ruptura
(según VSM 77101) = 60 %

Ejemplo VII

Se calentaron a 140^o C 38,5 g (0,02 equivalentes de epóxido) de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 7, se mezclaron bien con 7,7 g (0,06



equivalentes de epóxido) de N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoina y 12,3 g (0,08 equivalentes de carboxilo) de anhídrido hexahidroftálico y se elaboró y endureció la mezcla como en el Ejemplo I. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

5.

Resistencia a la tracción

(según VSM 77101) = 23 N/mm²

Alargamiento de ruptura

(según VSM 77101) = 110 %

10.

Ejemplo VIII

Se calentaron a 140° C 44,7 g (0,015 equivalentes de epóxido) de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 8, se mezclaron bien con 9,6 g (0,075 equivalentes de epóxido) de N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoina y 13,9 g (0,09 equivalentes de carboxilo) de anhídrido hexahidroftálico y se elaboró y endureció la mezcla como en el Ejemplo I. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

15.

Resistencia a la tracción

20. (según VSM 77101) = 54 N/mm²

Alargamiento de ruptura

(según VSM 77101) = 7 %

Resistencia a la rotura ulte

rior (según DIN 53363) = 6,3 kg.

25.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 17808/73 del 19 de Diciembre de 1973.

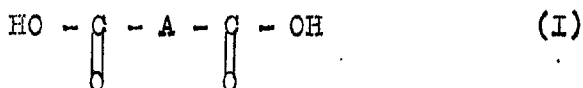


1. Procedimiento para la preparación de aductos preprolongados, provistos de grupos de epóxido, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente:

5. 1) aductos provistos de grupos de epóxido, obtenidos por reacción de

a) un compuesto poliepoxídico con

10. b) 0,3 a 0,5 equivalentes de grupos carboxílicos, por 1 equivalente de epóxido del compuesto poliepoxídico a), de un ácido poliésterdicarboxílico de cadena larga de la fórmula I



en la que el radical

15. A significa un radical de poliéster de cadena larga en el que alternan cadenas insubstituidas o substituidas de alquileno y/o alquenileno con grupos de éster carboxílico, siendo el cociente Z^B/Q (donde Z es el número

20. de los átomos de carbono existentes en el elemento estructural recurrente del radical B y Q es el número de los puentes de oxígeno existentes en el elemento estructural recurrente del radical B). 4 por lo menos, y de preferencia 5 por lo menos, y siendo además

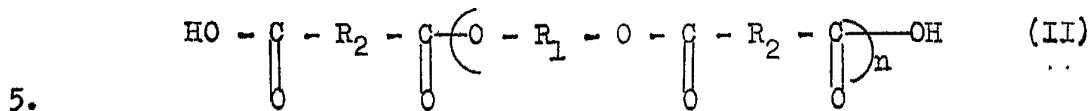
25. el número total de los átomos de carbono existentes en el radical B 50 por lo menos,

con

2) 0,3 a 0,5 equivalentes de grupos carboxílicos,



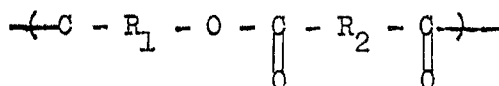
por 1 equivalente de epóxido del aducto 1) provisto de grupos epoxídicos, de un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula II



en la que

10. R_1 y R_2 significan radicales divalentes alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos, cicloalifático-alifáticos, aromáticos o heterocíclico-alifáticos y uno a lo menos de los dos radicales R_1 y R_2 debe contener un anillo carbocíclico o heterocíclico o un sistema cíclico de este tipo;

15. por cada anillo no están contenidos en el elemento estructural recurrente de la fórmula



más de 3 grupos metilónicos;

20.

y

n significa un número por valor de 1 a 30, y preferentemente de 4 a 20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque más particularmente se hace reaccionar:

25.

1) aductos provistos de grupos epoxídicos, obtenidos por reacción de un compuesto poliepoxídico con 0,4 a 0,5 equivalentes de grupos carboxílicos, por 1 equivalente de epó-



xido del compuesto poliepoxídico, del ácido poliésterdicarboxílico de cadena larga de la fórmula I,

con

5. 2) 0,4 a 0,5 equivalentes de grupos carboxílicos, por 1 equivalente del aducto 1) provisto de grupos epoxídicos, del ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula II.

3. Procedimiento según las reivindicaciones

10. 1 ó 2, caracterizado por seleccionarse como ácidos poliésterdicarboxílicos los de la fórmula II en que R_1 y R_2 significan radicales aralifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, cicloalifático-alifáticos o heterocíclico-alifáticos y por cada anillo en los radicales R_1 y R_2 no están contenidos más de 2 grupos metilónicos en el elemento estructural recurrente.
- 15.

4. Procedimiento según la reivindicación 3,

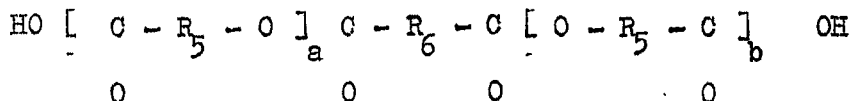
- caracterizado por seleccionarse también los ácidos poliésterdicarboxílicos de la fórmula II que contienen, como componente de ácido dicarboxílico, el ácido hexahidroftálico, y como componente diólico, 1,1-bis-(hidroximetil)-diciclohexeno-3.
- 20.

5. Procedimiento según la reivindicación 3,

- caracterizado por seleccionarse así mismo los ácidos poliésterdicarboxílicos de la fórmula II que contienen, como componente de ácido dicarboxílico, ácido hexahidroftálico o ácido ftálico, y como componente diólico, 1,3-bis-(2'-hidroxietil)-1,2,3,6-tetrahidrobenzimidazolona, 1,1'-metilona-bis-[3-(2'-hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoina] o 1,4-
- 25.



dos poliésterdicarboxílicos de cadena larga de la fórmula I,
un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula



5. en la que

R_5 significa una cadena de alquileo con 4
átomos de carbono por lo menos;

R_6 representa un radical de hidrocarburo ali-
fático;

10. y los números

a y b están elegidos tales que el producto de
($a + b$) y de la suma de los átomos de C en
 R_5 importe 50 por lo menos.

9. Procedimiento para la preparación de aductos
15. preprolongados, provistos de grupos de epóxido.

Según se describe y reivindica en la presente me-
moria descriptiva, que consta de 31 páginas foliadas y es-
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de Diciembre de 1974

p. a.

JAIME ISEÑE

p. p.

Firmado: JOSE L. MEHA