CASE 3-9170+

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

433033

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUERPOS MOLDEADOS O ARTICULOS PLANOS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

## MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevas mezclas endurecibles a base de aductos de cadena larga provistos de grupos epoxídicos y de ácidos poliéstertri- y/o -tetra-carboxílicos, así como el empleo de estas mezclas epoxídicas endurecibles para preparar materias de moldeo.

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 tiene sin embargo el inconveniente de que la mayor flexibilidad se logra en muy alto grado a costa de otras propiedades mecánicas valiosas.

Se ha propuesto ya, en las patentes britá-

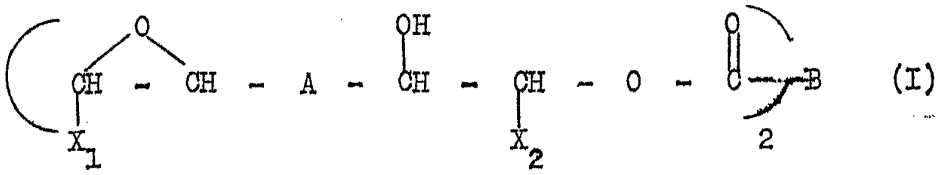
POOR QUALITY

nicas 1.182.728 y 1.183.434, emplear para la preprolongación de resinas epoxídicas o como flexiblizadores en las mezclas endurecibles de resina epoxídica poliésteres alifáticos de cadena larga estructurados especialmente. El endurecimiento de las resinas epoxídicas así preprolongadas o de las mezclas de resina epoxídica así flexibilizadas da materias de moldeo flexibles y resistentes al impacto en las que las propiedades mecánicas dependen ampliamente de la temperatura.

Ahora se ha descubierto que por endurecimiento de mezclas de resina epoxídica que contengan resinas epoxídicas preprolongadas con poliésteres alifáticos de cadena larga y que contengan también ácidos poliéstertri- y/o -tetra-carboxílicos especialmente estructurados, provistos de anillos, se llega a materias de moldeo flexibles que respecto a las materias de moldeo flexibles conocidas de antes se distinguen por un aumento marcado de la tenacidad (semiproducto de la resistencia a la tracción por el alargamiento de ruptura) y en particular por una resistencia a la rotura ulterior mejorada del triple al séxtuplo.

Objeto de este invento son pues mezclas de resina epoxídica endurecibles a base de resinas epoxídicas y ácidos poliéstertri- y/o -tetra-carboxílicos, caracterizadas por contener:

a) 60 % en peso a lo menos, respecto a la cantidad global de resina epoxídica, de aductos, provistos de grupos epoxídicos, de la fórmula I



(I)

en la que

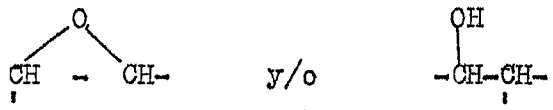
$X_1$ y $X_2$ significan cada uno un átomo de hidrógeno o el grupo metílico y

A significa el radical (obtenido por segregación de los grupos 1,2-epoxietílicos) de un compuesto diglicidílico;

o bien

A, junto con

$X_1$ y/o $X_2$ y con inclusión de la agrupación



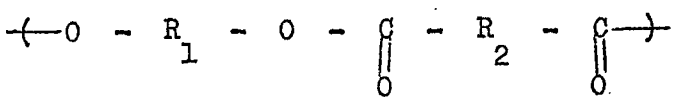
significa el anillo cicloalifático o respectivamente el sistema cíclico cicloalifático de un compuesto de diepóxido cicloalifático o cicloalifático-alifático, parcialmente reaccionado; y

B significa un radical de poliéster de cadena larga en el que alternan cadenas insubstituídas o substituídas de alquileno y/o alquenileno con grupos de éster carboxílico, siendo el cociente Z/Q (donde Z es el número

de los átomos de carbono existente en el elemento estructural recurrente del radical B, mientras que Q es el número de los puentes de oxígeno existentes en el elemento estructural recurrente del radical B) 4 por lo menos y preferentemente 5 por lo menos y siendo además el número total de los átomos de carbono existentes en el radical B 50 a lo menos;

y

b) como endurecedor, poliésteres de peso molecular medio 600 a 6000, lineales o débilmente ramificados, que presentan 3 ó 4 grupos carboxílicos terminales y que contienen 30 veces a lo sumo, y preferentemente de 2 a 20 veces, el elemento estructural de la fórmula II



(II)

en la que

$R_1$ 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 y por cada anillo no están contenidos más de 4 (preferentemente, no más de 3) grupos metilénicos en el elemento estructural,

en cantidad tal que por 1 equivalente de grupos de epóxido existan en la mezcla de 0,7 a 1,2, y preferentemente de 0,9 a 1,0, equivalentes de grupos carboxílicos.

De preferencia, las mezclas endurecibles de resina epoxídica contienen como endurecedor poliésteres ácidos en los que $R_1$ y $R_2$, en el elemento estructural de la fórmula II, significan radicales aralifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, cicloalifático-alifáticos o heterocíclico-alifáticos y en los que por anillo en los radicales $R_1$ y $R_2$ no están contenidos más de 2 grupos metilénicos en el elemento estructural.

En una modalidad particular de realización, las mezclas de resina epoxídica endurecibles conformes a este invento están constituídas únicamente por los aductos de la fórmula I, provistos de grupos epoxídicos, y los ácidos poliéster-tri- o -tetra-carboxílicos utilizados preferentemente.

Los aductos de la fórmula I provistos de grupos epoxídicos son compuestos conocidos y pueden prepararse según el procedimiento descrito en la patente británica 1.182.728, haciendo reaccionar en caliente, con formación de aducto, compuestos de diepóxido con ácidos dicarboxílicos de cadena larga de la fórmula

$$\longrightarrow \text{HOOC-B-COOH}$$

en la que

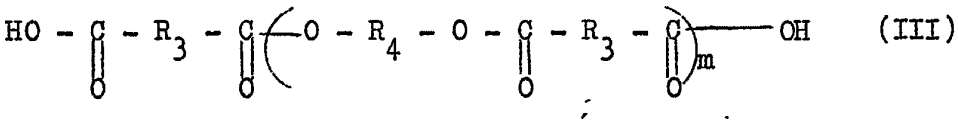
B tiene el mismo significado que en la fórmula I,

incluyendo por 1 equivalente de grupos epoxídicos de 0,5 a 0,3 equivalentes de grupos carboxílicos.

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

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



(III)

en la que

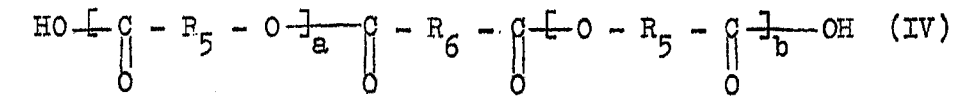
$R_r$ y $R_4$ significan cadenas insubstituídas o substituídas de alquileno o alquenileno y cada uno de los dos radicales $R_3$ y $R_4$ debe contener a lo menos tantos átomos de carbono que la suma de los átomos de carbono en $R_3$ y $R_4$ juntos importe 8 por lo menos;

y el número

m está elegido tal que el producto de m y de la suma (átomos de C en $R_3$ + átomos de C en $R_4$) importe 50 por lo menos.

Pero también es posible emplear poliésteres 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 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/Q y el número total de átomos de carbono en la cadena de poliéster.

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



(IV)

en la que

$R_5$ significa una cadena alquilénica de 5 átomos de carbono por lo menos;

$R_6$ 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 de los 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/Q es igual al número de los átomos de carbono en el radical de hidrocarburo de la lactona de que está estructurado el poliéster ácido

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 200º C, y preferentemente de 130 a 180º C.

A los aductos provistos de grupos epoxídicos es posible añadir aún, antes del endurecimiento, hasta 40% en peso (respecto a la cantidad global de resina epoxídica) de resinas epoxídicas convencionales; pero entonces las propiedades mecánicas ventajosas de los productos endurecidos son menos marcadas que cuando se emplean únicamente aductos de la resina epoxídica provistos de grupos epoxídicos.

Los poliésteres de peso molecular 600 a 6000 y el elemento estructural de la fórmula II empleados como componentes del endurecedor en las mezclas de

resina epoxídica conformes a este invento se obtienen por métodos conocidos, mediante policondensación de dioles de la fórmula $HO-R_1-OH$ con ácidos dicarboxílicos de la fórmula $HOOC-R_2-COOH$; para lo cual estos componentes del poliéster se han de elegir de modo que, o bien el componente diólico 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 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.

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 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.

Además, la relación molar entre el diol y el ácido dicarboxílico debe elegirse tal para la policonden-

sación que el elemento estructural de la fórmula II aparezca por lo menos tres veces en el poliéster.

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-endometilentetrahidroftálico, 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-O,O'-diacético, el ácido diometan-O,O'-diacético y los ácidos naftalindicarboxílicos.

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 y el ácido alilsuccínico.

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

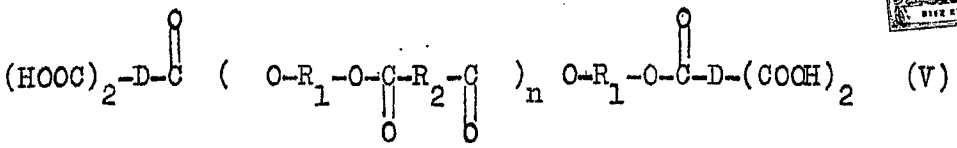
cis-quinita, la trans-quinita, la resorcita, el 1,2-dihidroxiciclohexano, el bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano y el 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano; el triciclo-(5.2.1.$0^{2,6}$)decan-3,9- o 4,8-diol; los aductos de glicoles a dialiliden-pentaeritrita, como el 3,9-bis-(hidroxietoxietil)-espirobi(metadioxano), y los dioles que contienen el anillo N-heterocíclico, como la 1,3-bis-(2-hidroxietil)-5,5-dimetil-hidantoína, la 1,3-bis-(2-hidroxi-n.propil)-5-isopropil-hidantoína, la 1,3-bis-(2-fenil-2-hidroxietil)-5,5-dietil-hidantoína, la 1,1'-metilen-bis-(3-beta-hidroxietil-5,5-dimetil-hidantoína), la 1,1'-metilen-bis-(3-beta-hidroxi-n.propil-5,5-dimetil-hidantoína), la 1,3-bis-(2-hidroxietil)-bencimidazolona, la 1,3-bis-(2-hidroxi-n.propil)-bencimidazolona, la 1,3-bis-(2-fenil-2-hidroxietil)-bencimidazolona y los derivados total o parcialmente benzohidrogenados.

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).

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-pentadiol y neopentilglicol.

Los poliésteres lineales, que contienen 4 grupos carboxílicos terminales, corresponden a la fórmula

V



(V)

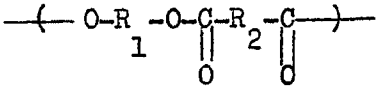
en la que

$R_1$ y $R_2$ tienen el mismo significado que en la fórmula II;

D significa el radical orgánico (obtenido por segregación de los tres grupos carboxílicos) de un ácido tricarboxílico, preferentemente de un ácido tricarboxílico aromático;

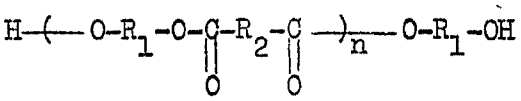
y el número

n, que indica el número de los elementos estructurales



en la cadena lineal, importa de 1 a 30, y preferentemente de 2 a 20.

Estos poliésteres se preparan sintetizando primeramente según métodos conocidos, por 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, un poliéster, provisto de grupos terminales hidroxílicos, de la fórmula

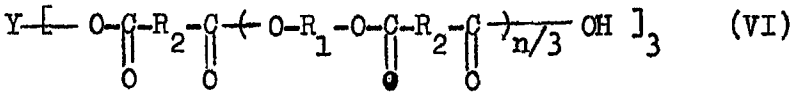


Según la relación molar que se elija de diol a ácido dicarboxílico y según hasta que punto se complete la reacción de condensación, se obtienen poliésteres de

diferente longitud de cadena. Luego, en una segunda etapa, se hace reaccionar el poliéster provisto de grupos hidroxílicos con un ácido tricarboxílico o el anhídrido de éste, para obtener el ácido tetracarboxílico de la fórmula V, empleando por equivalente de grupos hidroxílicos 1 mol del ácido tricarboxílico o de su anhídrido.

En calidad de ácido tricarboxílico pueden emplearse, por ejemplo: el ácido trimelítico, el ácido trimesínico, el ácido aconítico, el ácido cítrico, el ácido tricarbalílico o el ácido butan-1,2,4-tricarboxílico. En lugar del ácido tricarboxílico pueden utilizarse en ocasiones sus anhídridos. Se emplean con preferencia en esta reacción los ácidos tricarboxílicos aromáticos.

Los poliésteres débilmente ramificados, que contienen 3 grupos carboxílicos terminales, corresponden a la fórmula



(VI)

en la que

$R_1$ y $R_2$ tienen el mismo significado que en la fórmula II;

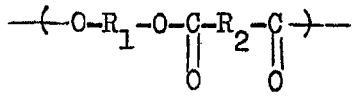
Y significa el radical hidrocarbúrico (obtenido por segregación de los grupos hidroxílicos) de un alcohol trivalente alifático o cicloalifático o de un fenol trivalente;

y

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

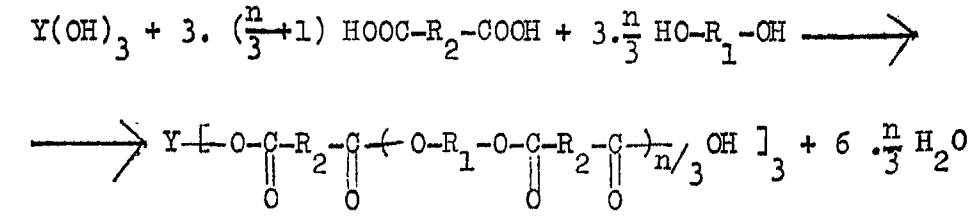
preferentemente de 2 a 20;

en tanto que el cociente $n/_3$ indica el número medio de los elementos estructurales



por cadena ramificada lineal.

Estos poliésteres se sintetizan según la ecuación reaccional siguiente:



En lugar de un ácido dicarboxílico puede emplearse también el anhídrido dicarboxílico respectivo. Los alcoholes o fenoles trivalentes empleados como moléculas de partida en esta reacción son, por ejemplo: la glicerina, el 1,1,1-trimetilolpropano, el 1,1,1-trimetiloletano, el hexan-1,2,6-triol, el hexan-2,4,6-triol, el butan-1,2,4-triol, el 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano, el 3,4,8-trihidroxitetrahidrodiciclopentadieno, el ciclohexan-1,2,3-triol y asimismo el pirogalol, la floroglucina y la hidroxi-hidroquinona (1,2,4-trihidroxibenceno).

En la ecuación reaccional anterior es posible también utilizar como molécula de partida un ácido

tricarboxílico de la fórmula $Z(COOH)_3$, donde Z significa el radical hidrocarbúrico trivalente de este ácido tricarboxílico. En este caso de hacerse reaccionar 1 mol del ácido tricarboxílico trivalente respectivamente con $(3.\frac{n}{3})$ moles de un ácido dicarboxílico y $(3.\frac{n}{3})$ moles de un diol. Los poliésteres débilmente ramificados obtenidos de este modo, que contienen tres grupos carboxílicos terminales, corresponden a la fórmula

$$Z\left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\left(-O-R_1-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right)_{n/3}OH\right]_3 \qquad (VII)$$

en la que

$R_1$ y $R_2$ tienen el mismo significado que en la fórmula II;

Z significa el radical hidrocarbúrico (obtenido por segregación de los grupos carboxílicos) de un ácido tricarboxílico trivalente alifático, cicloalifático o aromático);

y

$\frac{n}{}$ significa un número por valor de 1 a 30, y preferentemente por valor de 2 a 20,

en tanto que el cociente

$\frac{n}{3}$ indica el número medio de los elementos estructurales

$$-\left(-O-R_1-O-C-R_2-C-\right)-$$

por cadena ramificada lineal.

A título de molécula trivalente de partida

pueden emplearse, por ejemplo, los ácidos tricarboxílicos siguientes: ácido trimelítico, ácido trimesínico, ácido aconítico, ácido cítrico, ácido tricarbalílico o ácido butan-1,2,4-tricarboxílico; en lugar de los ácidos tricarboxílicos pueden emplearse en ocasiones sus anhídridos.

La preparación de los poliésteres débilmente ramificados y provistos de tres grupos carboxílicos terminales a que se refieren las fórmulas generales VI y VII se efectúa por el procedimiento conocido de la condensación en fusión. Para ello se mezclan los alcoholes, fenoles o ácidos carboxílicos trivalentes con las cantidades respectivas de ácido dicarboxílico o anhídrido dicarboxílico y diol y se deja reaccionar a 150-250º C hasta que se llega al peso calculado de equivalentes de ácido. La reacción de condensación se termina ventajosamente en vacío.

El endurecimiento de las mezclas de resina epoxídica de este invento para formar materias de moldeo se realiza convenientemente en el intervalo de temperatura de 100 a 200º C. El endurecimiento puede efectuarse también por etapas, a diferentes temperaturas, en cuyo caso el endurecimiento preliminar se realiza a temperatura más baja y el endurecimiento final a temperatura más alta. Si se desea, el endurecimiento puede efectuarse también en dos etapas de tal modo que en la primera se interrumpa prematuramente la reacción de endurecimiento, con lo que se obtiene un precondensado todavía fusible y soluble (llamado "fase B"). Tal precondensado puede

servir, por ejemplo, para la preparación de "prepregs", masas para prensa o, en particular, polvos de sinterización.

Para abreviar los tiempos de endurecimiento pueden añadirse además a las mezclas endurecibles de resina epoxídica conformes a este invento aceleradores del endurecimiento. Como tales aceleradores son aptas, en particular, las aminas terciarias, sus sales o los compuestos amónicos cuaternarios (por ejemplo, 2,4,6--tris-(dimetilaminometil)-fenol, bencildimetilamina, 2-etil-4-metil-imidazol o fenolato de triamilamonio) o también alcoholatos de metales alcalinos, como, por ejemplo, el hexantriolato sódico.

La expresión "endurecimiento" significa, en la forma como aquí se usa, la conversión de las mezclas expuestas antes en productos reticulados, insolubles e infusibles, y ello por lo general con modelación simultánea en cuerpos moldeados, como cuerpos de fundición, cuerpos prensados o laminados o bien artículos planos, como películas de barniz o de laca o adherencias.

Objeto de este invento es por lo tanto también el procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados o artículos planos, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente entre sí, con modelación, preferentemente a temperaturas de 100 a 200º C:

a) resinas epoxídicas que contienen 60 % en peso a lo menos (respecto a la cantidad global de resina epoxídica) de aductos de la fórmula I pro-

vistos de grupos epoxídicos y

b) poliésteres de peso molecular medio 600 a 6000, lineales o débilmente ramificados, que presentan 3 ó 4 grupos carboxílicos terminales y contienen el elemento estructural de la fórmula II a lo sumo 30 veces y preferentemente de 2 a 20 veces, en cantidad de 0,7 a 1,2, y preferentemente de 0,9 a 1,0, equivalentes de grupos carboxílicos por 1 equivalente de grupos de epóxido, hasta llegar al estado reticulado, infusible.

Las mezclas endurecibles de este invento pueden además tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de modificación corrientes, como extensores, agentes de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, disolventes orgánicos, plastificantes, reguladores de la fluencia, agentes tixotropantes, materias ignifugantes y desmoldeadores.

En concepto de extensores, agentes de refuerzo, materias de relleno y pigmentos incluíbles en las mezclas endurecibles a que se refiere este invento cabe citar, por ejemplo, fibras textiles, fibras de vidrio, fibras de carbono, celulosa, polvo de polietileno, polvo de polipropileno, mica, amianto, polvo de cuarzo, polvo de esquisto, trihidrato de óxido de aluminio, creta en polvo, yeso, trióxido de antimonio, bentonas, aerogel de ácido silícico ("AEROSIL"), litopón, espato pesado, dióxido de titanio, hollín, grafito, óxido de hierro o polvo metálico, como el polvo de aluminio o el polvo de hierro.

En concepto de disolventes orgánicos son aptos para la modificación de las mezclas endurecibles, por ejemplo, el tolueno, el xileno, el n-propanol, el acetato de butilo, la acetona, la metiletilcetona, el alcohol diacetónico y los éteres monometílico, monoetílico y monobutílico de etilenglicol.

También es posible añadir a las mezclas endurecibles otros suplementos corrientes; por ejemplo, agentes ignifugantes, agentes tixotropantes, reguladores de la fluencia ("flow control agents"), como siliconas, acetobutirato de celulosa, polivinilbutiral, ceras, estearatos, etc. (que en parte hallan también empleo como agentes desmoldeadores).

La preparación de las mezclas endurecibles puede efectuarse de la manera ordinaria valiéndose de equipos mezcladores conocidos (agitadoras, laminadoras, amasadoras, etc.).

Estas mezclas endurecibles de resina epoxídica hallan aplicación sobre todo en los sectores de la Electrotecnia y de los procesos de laminación.

En formulación acomodada en cada caso a la finalidad especial de empleo, pueden servir, sin relleno o con relleno y eventualmente en forma de soluciones, como barnices al fuego, polvos de sinterización, masas para prensa, resinas de inmersión, resinas de colada, formulaciones para fundición inyectada, resinas de impregnación y adhesivos; como resinas para herramientas, resinas de laminación y masas de embutición y aislamiento para la industria eléctrica.

## PREPARACION DE LOS POLIESTERES ALIFATICOS DE CADENA LARGA

Poliéster I

Se mezclaron 1111 g (5,5 moles) de ácido 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 185º C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se la dejó reaccionar durante 5 horas a 185º 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

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

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

## PREPARACION DE LOS ADUCTOS PROVISTOS DE GRUPOS DE EPOXIDO

Aducto I

Se dejaron reaccionar a 140º C durante tres horas 1080 g (1,0 equivalente de ácido del poliéster I y 390 g (2,5 equivalentes de epóxido) de 3',4'-epoxi-hexahidrobenzal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol,

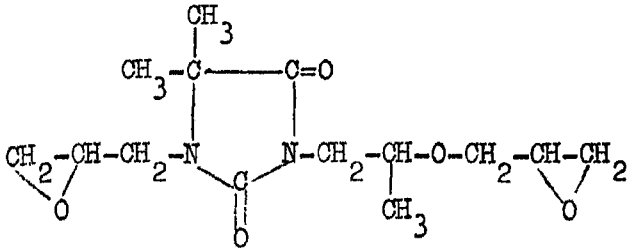
de un contenido de epóxido de 6,4 equivalentes de epóxido por kg. El aducto resultante era una masa pardoobscura, muy viscosa, con un peso de equivalentes de epóxido de 968.

Aducto II

Se dejaron reaccionar a 140º C durante tres horas 2000 g del poliéster II y 1000 g de éter diglicidílico de bisfenol A, de 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 era una masa pardoclara, viscosa y con un peso de equivalentes de epóxido de 1290.

Aducto III

Se dejaron reaccionar a 150º C durante tres horas 423 g (2,5 equivalentes) de 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína de la fórmula



y de un contenido de epóxido de 5,95 equivalentes por kg con 705 g (1,0 equivalente) del poliéster ácido II. El aducto resultante tenía un peso de equivalentes de epóxido de 800.

PREPARACION DE LOS POLIESTERES EMPLEADOS COMO ENDURECEDOR

Poliéster A (Acido tricarboxílico)

Se mezclaron 23,0 g (0,25 moles) de glicerina con 366,0 g (2,5 moles + 3 % de exceso) de 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3 y 500,5 g (3,25 moles) de anhídrido hexahidroftálico (lo que corresponde a una relación molar de 1:10:13) y se calentó la mezcla a 170º C.

Se dejó reaccionar la mezcla a 170º C durante 17 horas y bajo 50 Torr durante 28 horas, a la misma temperatura. Se desdoblaron así 28,0 g de agua. El producto resultante de la reacción era una masa vidriosa, límpida y de color amarillo claro, con un peso de equivalentes de ácido de 1103 (en teoría, 1111,3) y una temperatura de transición a vidrio de 48º C.

Poliéster B (Acido tetracarboxílico)

Se fundieron conjuntamente, a 180º C, 924 g (6 moles) de anhídrido hexahidroftálico y 951 g (6,5 moles + 3 % de exceso) de 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3 y a continuación se dejó reaccionar a 190-200º C bajo atmósfera de $N_2$ hasta que el peso de equivalentes de ácido estuvo por encima de 600. Esto necesitó 48 horas. El peso de equivalentes de hidroxilo del producto era de 1452. 1970 g (1,357 equivalentes de hidroxilo) de este producto se mezclaron con 260,0 g (1,357 moles) de anhídrido trimelítico, con adición de 1,5 cc de bencildimetilamina, y se calentó la mezcla a 180º C.

Luego se la dejó reaccionar a 180º C durante 9 1/2 horas.

El producto resultante era pardo, límpido y vidrioso y tenía un peso de equivalentes de ácido de 821 (en teoría, 822) y una temperatura de transición a vidrio de 74º C.

Poliéster C (Acido tetracarboxílico)

En un matraz de sulfonación con refrigerador descendente se dejaron reaccionar bajo nitrógeno y a 170-180º C, durante 35 horas, 592 g (4,0 moles) de anhídrido ftálico y 379,5 g (6 moles + 2 % de exceso) de etilenglicol (lo que corresponde a una relación molar de 2:3). A continuación se dejó reaccionar todavía por 4 horas a la misma temperatura y en vacío de chorro de agua de 50 mm de Hg. La cantidad de agua desdoblada fue entonces de 74 g (en teoría, 72 g). El producto resultante era límpido, muy viscoso y presentaba un peso de equivalentes de hidroxilo de 340.

A 680 g (2 equivalentes de hidroxilo) del producto obtenido antes se añadieron 384 g (2 moles) de anhídrido trimelítico y se fundió la mezcla a 180º C durante 3 horas. El peso de equivalentes de ácido del producto vidrioso y de color amarillo claro fue entonces de 288 (en teoría, 266).

Poliéster D (Acido tricarboxílico)

Se mezclaron 23,0 g (0,12 moles) de anhídrido trimelítico, 341 g (2,4 moles) de 1 1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3 y 365 g (2,4 moles) de anhídrido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, se pulverizó la mezcla finamente en un mortero, se la depositó en un matraz de

sulfonación previamente caldeado, provisto de refrigerador descendente, y se la fundió. La relación molar de los componentes empleados era de 1:20:20. La fusión resultante, de color amarillo claro, se calentó luego a 190º C, bajo nitrógeno, mientras se separaba continuamente por destilación el agua originada por la policondensación. Al cabo de 14 horas de reacción se habían desdoblado 78 g de agua (en teoría, 86 g). A continuación se dejó reaccionar el producto de la reacción durante 3 horas más, en vacío de chorro de agua de 50 mm de Hg. El peso de equivalentes de ácido subió así sólo débilmente y resultó ser de 1705 (en teoría, 1904) al final de la reacción. El producto final constituye una masa vidriosa y límpida, de color pardo claro.

Poliéster E (Acido tetracarboxílico)

Se mezclaron 176,4 g (1,2 moles + 2 % de exceso) de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y 179,0 g (1,08 moles) de ácido isoftálico (lo que corresponde a una relación molar de 10:9) y se añadió 1 cc de dilaurato de dibutil-estaño como catalizador, Se calentó luego la mezcla reaccionar a 220-240º C y bajo nitrógeno durante 36 horas, con lo cual se separaron por destilación 41 g de agua (en teoría, 39 g) que contenía glicol poco utilizado. El peso de equivalentes de ácido era de 10500, y el peso de equivalentes de hidroxilo, de 1312 (en teoría, 1305).

262,5 g (0,2 equivalentes de hidroxilo) del producto obtenido antes se fundieron conjuntamente con

38,4 g (0,2 moles) de anhídrido trimelítico, a 180º C y bajo nitrógeno, durante 6 horas. El peso de equivalentes de ácido del ácido tetracarboxílico resultante fue de 703 (en teoría, 752). La reacción se vigiló siguiendo las bandas de anhídrido en el espectro infrarrojo y se interrumpió cuando éstas hubieron desaparecido por completo.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

Se calentaron a 140º C y se mezclaron bien 96,8 g (0,1 equivalente de epóxido) del aducto I, 110,3 g (0,1 equivalente de carboxilo) del poliéster A y 0,1 % de bencildimetilamina. Después de breve evacuación del aire para eliminar las burbujas, se virtió la mezcla en moldes de aluminio de 150 x 150 x 4 mm y 150 x 150 x 1 mm, precaldeados y tratados con un desmoldeador, y se la endureció durante 16 horas a 140º C. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

| | |
|---|---|
| Resistencia a la tracción (según VSM 77101) * | = 11,5 $N/mm^2$ |
| Alargamiento de ruptura (según VSM 77101) | = 380 % |
| Tenacidad | = 21,8 $N/mm^2$ |

### Ejemplo 2

Se elaboraron, endurecieron y ensayaron como en el Ejemplo 1 129 g (0,1 equivalente de epóxido) del aducto II, 9,3 g (0,05 equivalentes de epóxido) de un éter diglicidílico de bisfenol A, con un contenido de

18 DIC 1974

epóxido de 5,4 equivalentes de epóxido por kg, y 123 g (0,15 equivalentes de carboxilo) del poliéster B. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

| | |
|---|---|
| Resistencia a la tracción (según VSM 77101) | = 19,7 $N/mm^2$ |
| Alargamiento de ruptura (según VSM 77101) | = 226 % |
| Resistencia a la rotura ulterior (según DIN** 53363) | = 11,9 kg |
| Tenacidad | = 22,3 $N/mm^2$ |
| Esfuerzo de tracción para 50 % de alargamiento | = 6,6 $N/mm^2$ |

* VSM = Normvorschrift des Vereins Schweiz. Maschinenindustrieller

** DIN = Deutsche Industrie-Norm

N = Newton; 1 $N/mm^2 \simeq 10$ $kp/cm^2$

Tenacidad = $\frac{\text{Resistencia a la tracción x Alargamiento de ruptura}}{2}$

Ejemplos de comparación

a) Se elaboraron, endurecieron y ensayaron como en el Ejemplo 1 100 g (0,0775 equivalentes de epóxido) del aducto II, 10 g (0,054 equivalentes de epóxido) del éter diglicidílico de bisfenol A empleado en el Ejemplo 2, 18,7 g (0,129 equivalentes de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % de bencildimetilamina.

| | |
|---|---|
| Resistencia a la tracción (según VSM 77101) | = 25,6 N/mm$^2$ |
| Alargamiento de ruptura (según VSM 77101) | = 143 % |
| Resistencia a la rotura ulterior (según DIN 53363) | = 2,7 kg |
| Tenacidad | = 18,3 N/mm$^2$ |
| Esfuerzo de tracción para 50 % de alargamiento | = 6,1 N/mm$^2$ |

b) Se elaboraron, endurecieron y ensayaron como en el Ejemplo 1 30 g (0,162 equivalentes de epóxido) del éter diglicidílico de bisfenol A empleado en el Ejemplo 2, 70 g (0,199 equivalentes de epóxido) de un éter diglicidílico de polipropilenglicol, de un contenido de epóxido de 3,06 equivalentes de epóxido por kg, 57,9 g (0,376 equivalentes de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % de bencildimetilamina.

| | |
|---|---|
| Resistencia a la tracción (según VSM 77101) | = 11,9 N/mm$^2$ |
| Alargamiento de ruptura (según VSM 77101) | = 77 % |
| Resistencia a la rotura ulterior (según DIN 53363) | = 2,9 kg |
| Tenacidad | = 4,6 N/mm$^2$ |
| Esfuerzo de tracción para 50 % de alargamiento | = 7,0 N/mm$^2$ |

Los cuerpos de moldeo preparados según los

Ejemplos de Comparación presentan, como los cuerpos de moldeo obtenidos en el Ejemplo 2, el mismo esfuerzo de tracción para 50% de alargamiento. Por tanto, todos los cuerpos de moldeo están hechos igualmente blandos; pero los cuerpos de moldeo preparados según el Ejemplo 2 presentan mejor tenacidad y en particular una resistencia a la rotura ulterior mejorada al cuadruplo.

Ejemplo 3

Se mezclaron a 160º C y evacuaron, y procediendo como en el Ejemplo 1 se elaboraron, endurecieron y ensayaron 12,7 g (0,1 equivalente de epóxido) de 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoína, 80,0 g (0,1 equivalente de epóxido) del aducto III y 57,6 g (0,2 equivalentes de carboxilo) del poliéster C. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

| | |
|---|---|
| Resistencia a la tracción (según VSM 77101) | = 11,5 $N/mm^2$ |
| Alargamiento de ruptura (según VSM 77101) | = 140 % |
| Resistencia a la rotura ulterior Según DIN 53363) | = 9,5 kg |

Ejemplo 4

Se elaboraron, endurecieron y ensayaron como en el Ejemplo 1 24,1 g (0,025 equivalentes de epóxido) del aducto I con 42,6 g (0,025 equivalentes de carboxilo del poliéster D. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción (según VSM 77101) = 16,4 $N/mm^2$

Alargamiento de ruptura (según VSM 77101) = 325 %

Resistencia a la rotura ulterior = 12,2 kg

## Ejemplo 5

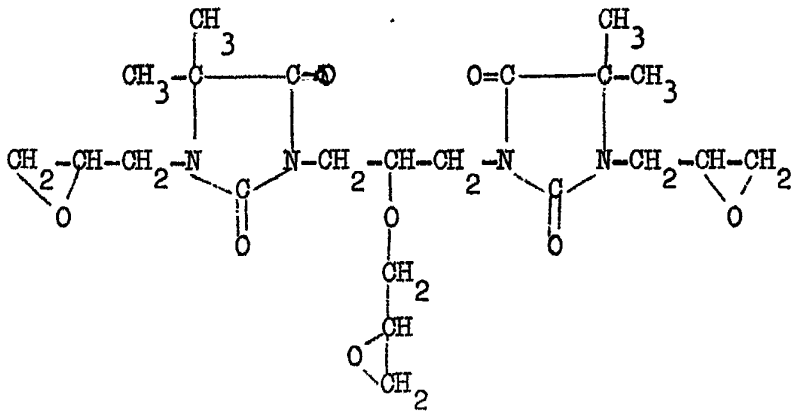
Se mezclaron a 180º C y se elaboraron, endurecieron y ensayaron como en el Ejemplo 1 48,4 g (0,05 equivalentes de epóxido) del aducto I con 35,2 g (0,05 equivalentes de carboxilo) del poliéster E. Se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción (según VSM 77101) = 9,5 $N/mm^2$

Alargamiento de ruptura (según VSM 77101) = 30 %.

## Ejemplo 6

Procediendo como en el Ejemplo 1, se elaboraron, endurecieron y ensayaron 40,0 g (0,05 equivalentes de epóxido) del aducto III con 8,35 g (0,05 equivalentes de epóxido) de una triglicidilhidantoína de la constitución siguiente:



y con un contenido de epóxido de 6,0 equivalentes epoxídicos por kg y 54,0 g (0,1 equivalente de carboxilo) del poliéster B. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción (según VSM 77101) = 14,9 $N/mm^2$

Alargamiento de ruptura (según VSM 77101) = 120 %

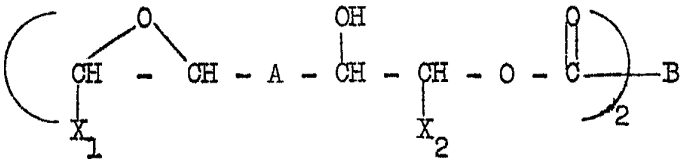
Resistencia a la rotura ulterior (según DIN 53363) = 11 kg.

## 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 17807/73 del 19 de Diciembre de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados o artículos planos, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí en caliente, con modelación y preferentemente en el intervalo de temperatura de 100 a 200º C:

a) resinas epoxídicas que contienen 60 % en peso a lo menos (respecto a la cantidad global de resina epoxídica) de aductos, provistos de grupos epoxídicos, de la fórmula



(I)

en la que

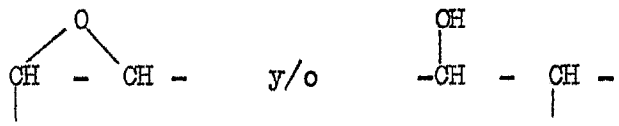
$X_1$ y $X_2$ significan cada uno un átomo de hidrógeno o el grupo metílico y

A significa el radical (obtenido por segregación de los grupos 1,2-epoxietílicos) de un compuesto diglicidílico;

o bien

A, junto con

$X_1$ y/o $X_2$ y con inclusión de la agrupación



significa el anillo cicloalifático o respectivamente el sistema cíclico cicloalifatico de un compuesto de diepóxido cicloalifático o cicloalifático-alifático, parcialmente reaccionado;

y

B significa un radical de poliéster de cadena larga en el que alternan cadenas insubstituídas o substituídas de alquileno y/o alquenileno 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, mientras que Q es el número de puentes de oxígeno existentes en el elemento estructural recurrente del radical B) 4 por lo menos y preferentemente 5 por lo menos y siendo además el número total de los

átomos de carbono existentes en el radical B 50 por lo menos,

b) poliésteres de peso molecular medio 600 a 6000, lineales o débilmente ramificados, que presentan 3 ó 4 grupos carboxílicos terminales y que contienen 50 veces a lo sumo, y preferentemente de 2 a 20 veces, el elemento estructural de la fórmula

$$-\left(-O-R_1-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\right)_n$$

en la que

$R_1$ y $R_2$ significan radicales divalentes alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos, cicloalifático-alifáticos, aromáticos o heterocíclico-alifáticos y uno a lo menos de ambos radicales $R_1$ o $R_2$ debe contener un anillo carbocíclico o heterocíclico o un sistema cíclico de este tipo y por cada anillo no están contenidos más de 3 grupos metilénicos en el elemento estructural,

en cantidad de 0,7 a 1,2, y preferentemente de 0,9 a 1,0, equivalentes de grupos carboxílicos por 1 equivalente de grupos de epóxido, hasta llegar al estado reticulado, infusible.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

racterizado porque la composición de resinas epoxídicas contienen preferentemente aductos de la fórmula I, provistos de grupos epoxídicos, en los que A significa el radical (obtenido por segregación de los grupos 1,2-epoxietílicos) de un compuesto diglicidílico que contiene un anillo aromático, cicloalifático o N,N-heterocíclico.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado en que el radical A contenido en el aducto provisto de grupos epoxídicos significa el radical de un éter diglicidílico de bisfenol A.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el radical A contenido en el aducto provisto de grupos epoxídicos significa el radical de la 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína.

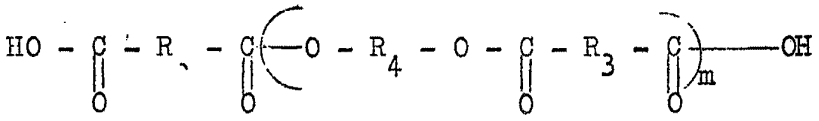
5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, también preferentemente, la composición de resinas epoxídicas contiene aductos de la fórmula I, provistos de grupos epoxídicos, en los que A junto con $X_1$ y $X_2$ significa el sistema cíclico obtenido después de la reacción parcial del 3',4'-epoxihexahidrobenzal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse, como endurecedor, poliésteres ácidos con el elemento estructural de la fórmula II en que $R_1$ y $R_2$ significan radicales aralifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, cicloalifático-alifáticos o heterocíclico-alifáticos y por anillo en los radicales $R_1$ y $R_2$ no están contenidos más de dos

grupos metilénicos en el elemento estructural.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí aductos de la fórmula I, provistos de grupos epoxídicos, y de los poliésteres ácidos según la reivindicación 2.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, del mismo modo preferente, la composición de resinas contiene aductos de la fórmula I, provistos de grupos epoxídicos, en que B significa el radical (obtenido por segregación de ambos grupos carboxílicos) de un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula



en la que

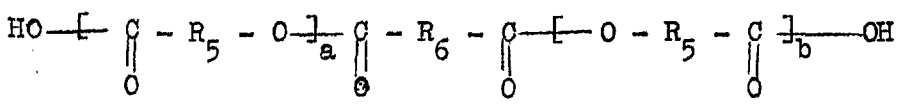
$R_3$ y $R_4$ significan cadenas de alquileno o alquenileno insubstituídas o substituídas y cada uno de ambos radicales $R_3$ y $R_4$ debe contener por lo menos tanto átomos de carbono que la suma de los átomos de carbono en $R_3$ y $R_4$ juntos importe 8 a lo menos;

y el número

m está elegido tal que el producto de m y de la suma de los átomos de C en $R_3$ + los átomos de C en $R_4$ importe 50 por lo menos.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, de igual forma preferente, la composición de resinas contiene aductos de la fórmula I, provis-

tos de grupos epoxídicos, en que B significa el radical (obtenido por segregación de ambos grupos carboxílicos) de un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula



en la que

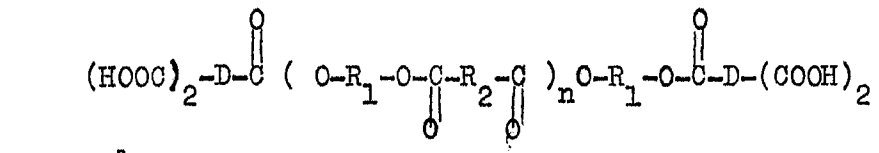
$R_5$ significa una cadena alquilénica con 4 átomos de carbono por lo menos;

$R_6$ representa un radical hidrocarbúrico alifático;

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.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse también, como endurecedor, poliésteres lineales, provistos de 4 grupos carboxílicos terminales, de la fórmula



en la que

$R_1$ y $R_2$ tienen el mismo significado que en la fórmula II;

D significa el radical orgánico (obtenido por segregación de los tres grupos carboxílicos) de un ácido tricarboxílico;

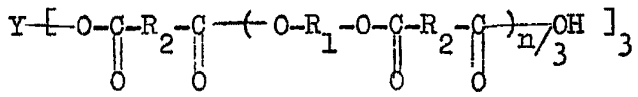
y el número

n, que indica el número de los elementos estructurales en la cadena lineal, importa 1 a 30, y preferentemente 2 a 20.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado en que, más selectivamente, D significa el radical trivalente de un ácido tricarboxílico aromático.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado en que, de un modo particular, D significa el radical del ácido trimelítico.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse también como endurecedor poliésteres débilmente ramificados, provistos de tres grupos carboxílicos terminales, de la fórmula



en la que

$R_1$ y $R_2$ tienen el mismo significado que en la fórmula II;

Y significa el radical hidrocarbúrico (obtenido por segregación de los grupos hidroxílicos) de un alcohol trivalente, alifático o cicloalifático, o de un fenol trivalente;

y

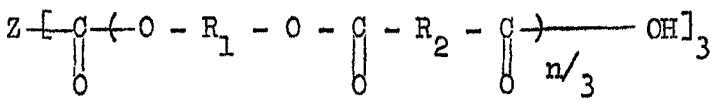
n significa un número por valor de 1 a 30, y preferentemente de 2 a 20, en tanto que el cociente

$n/_3$ indica el número medio de los elementos

estructurales por cadena ramificada lineal.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado en que Y representa en la fórmula el radical de la glicerina.

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse también como endurecedor poliésteres débilmente ramificados, provistos de tres grupos carboxílicos terminales, de la fórmula



en la que

$R_1$ y $R_2$ tienen el mismo significado que en la fórmula II;

Z significa el radical hidrocarbúrico (obtenido por segregación de los grupos carboxílicos) de un ácido tricarboxílico trivalente alifático, cicloalifático o aromático;

y

n significa un número por valor de 1 a 30, y preferentemente de 2 a 20, en tanto que el cociente

$n/_3$ indica el número medio de los elementos estructurales por cadena ramificada lineal.

16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado en que Z, en la fórmula expuesta, significa el radical del ácido trimelítico.

17.- Procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados o artículos planos.

433033

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 38 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 de Diciembre de 1974

5.

p.a.

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

fm.