



Caso 3-9172+

Int. Cl.	CO7G

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

5035

por "PROCÉDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUERPOS MOLDEADOS O ESTRUCTURAS PLANAS", 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 de epóxido, anhídridos policarboxílicos y ácidos poliésterdicarboxílicos, lo mismo que el empleo de estas 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 polialquilonglicoles o poliésteres de cadena larga. Este tipo de flexibilización tiene sin embargo el inconveniente de que las materias de moldeo resulten relativamente frágiles a temperaturas



bajas, mientras que a temperatura alta pierden rápidamente su resistencia mecánica y en particular no presentan ya ninguna resistencia a la rotura ulterior.

5. Se ha propuesto ya, en las patentes británicas 1.182.728 y 1.183.434, emplear para la preprolongación 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 preprolongadas o de las mezclas de resina epoxídica así flexibilizadas da ciertamente materias de 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 mediante, tenacidades (semiproducto de la resistencia a la tracción y el alargamiento de ruptura) solamente moderadas.
- 10.
- 15.

20. 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 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 carboxílicos o heterocíclicos. Pero estas materias de moldeo tienen sólo escaso alargamiento de ruptura y por tanto también escasa tenacidad.
- 25.

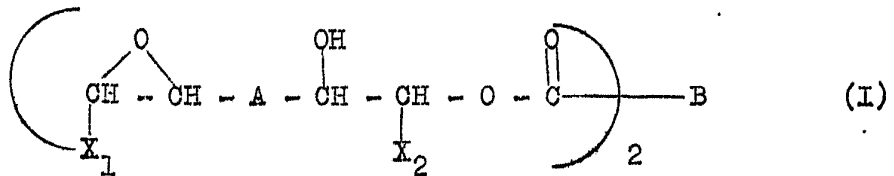
Ahora se ha descubierto que por endurecimiento de mezclas de resina epoxídica que contengan resinas



epoxídicas preprolongadas con poliésteres alifáticos de cadena larga y ácidos poliésterdicarboxílicos especialmente estructurados que presenten 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.

10. Objeto de este invento son pues mezclas de resina epoxídica endurecibles a base de resinas epoxídicas, anhídridos policarboxílicos y ácidos poliésterdicarboxílicos, caracterizadas por contener:

15. 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



20. en la que

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

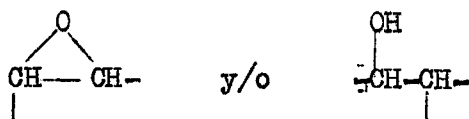
A significa el radical (obtenido por segregación de los grupos 1,2-epoxietílicos) de un compuesto diglicidílico;

25.

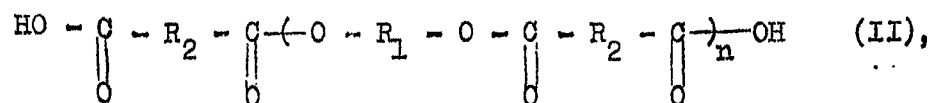
o bien

A junto con

X_1 y/o X_2 y con inclusión de la agrupación

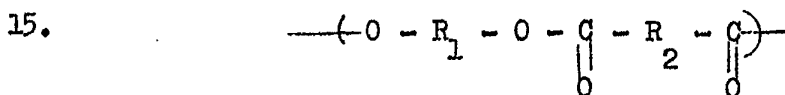


5. significa el anillo cicloalifático o respectivamente el sistema cíclico cicloalifático de un compuesto de dióxido cicloalifático o cicloalifático-ali-fático, parcialmente reaccionado;
- y
10. B significa un radical de poliéster de cadena larga en el que alternan cadenas insustituídas y substituídas de alqui-leno y/o alquencileno con grupos de éster carboxílico, siendo el cociente Z/Q (donde Z es el número de los átomos de carbono existentes en el elemento estruc-tural 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 sien-do además el número total de los átomos de carbono existentes en el radical B 50 a lo menos;
- 15.
- 20.
25. b) anhídridos policarboxílicos, en cantidad de 0,2 a 0,8 moles, y preferentemente de 0,5 a 0,3 moles, por 1 equivalente de grupos de epóxido;
- y
- c) ácidos poliésterdicarboxílicos de la fórmula II



en la que

5. 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
10. un sistema cíclico de este tipo y por cada anillo no estén contenidos más de 4 (preferentemente, no más de 3) grupos metilénicos en el elemento estructural de la fórmula



y

- n significa un número por valor de 1 a 30, y preferentemente, de 4 a 20,
20. en cantidad de 0,8 a 0,2 y preferentemente de 0,6 a 0,3 equivalentes de grupos carboxílicos por 1 equivalente de grupos de epóxido.

- En una modalidad particular de realización, las mezclas de resina epoxídica endurecibles conformes a
25. este invento se componen, por parte del componente de resina epoxídica, únicamente de:



- a) aductos de la fórmula I provistos de grupos de epóxido,
 - b) un anhídrido dicarboxílico y
 - c) un ácido poliéstericarboxílico de la fórmula II en que R_1 y R_2 , en el elemento estructural, significan radicales aralifáticos, aromáticos, cicloalifáticos, cicloalifático-alifático o heterocíclico-alifático y por anillo en los radicales R_1 y R_2 no se hallan más de dos grupos metilénicos en el elemento estructural.
- 5.
- 10.

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

15.



en la que

- B tiene el mismo significado que en la fórmula I,
- 20.

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 diglicídílicos, como, por ejemplo, éteres diglicídílicos, ésteres diglicídílicos o compuestos diglicídílicos de N,N-heterociclos (como hidantoína, dihidro-uracilo o bencimidazolona), y los diepóxidos cicloalifáticos. De preferencia se emplean compuestos diglicídí-

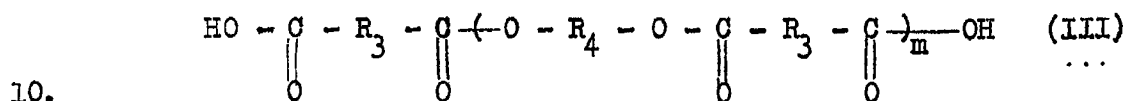
25.



licos aromáticos, cicloalifáticos o N-heterocíclicos y los compuestos de diepóxido cicloalifáticos..

5. 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



en la que

15. R_3 y R_4 significan cadenas insustituídas o sustituidas de alquileo o alquenilo 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

20. 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.

25. 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

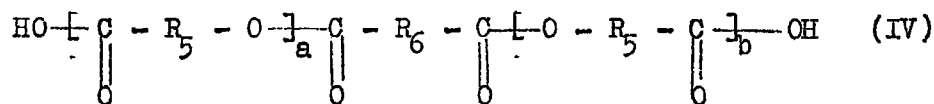


preparar poliésteres ácidos por condensación de mezclas de diversos ácidos dicarboxílicos con mezclas de diversos dioles, con tal de que se observen las condiciones postuladas antes para el cociente Z/Q y el número total de átomos de carbono en la cadena de poliéster.

5.

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

10.



en la que

15.

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

20.

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

25.

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.



5. 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.

10. 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 como resina epoxídica aducto provistos de grupos epoxídicos.

15. Los ácidos poliésterdicarboxílicos de la fórmula II empleados como modificadores c) en las mezclas de resina epoxídica conformes a este invento son compuestos conocidos y pueden obtenerse, según el procedimiento descrito en la patente británica 1.264.647, mediante policondensación de dioles de la fórmula $\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH}$ con ácidos dicarboxílicos de la fórmula $\text{HOOC}-\text{R}_2-\text{COOH}$ en la relación molar correspondiente. Aquí hay que cuidar además de elegir los componentes poliéstericos 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

20.

25.



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.

5. 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.

10. Además, la relación molar entre el diol y el ácido dicarboxílico debe elegirse tal para la policondensación que el elemento estructural de la fórmula II aparezca a lo sumo 30 veces, y preferentemente de 2 a 20 veces.

15. En concepto de ácidos dicarboxílicos provistos de un anillo a lo menos que pueden servir para estructurar los poliésteres 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

20.
25.



5. 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 y el ácido alilsuccínico.

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
20. 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 tricyclo-(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-hidroxin-propil)-5-isopropil-hidantoína, la 1,3-bis-(2-fenil-2-hidroxietil)-5,5-dietil-hidantoína, la 1,1'-metilen-bis-(3-beta-
- 25.



5. -hidroxietil-5,5-dimetil-hidantoina), la 1,1'-metilen-
-bis-(3-beta-hidroxi-n.propil-5,5-dimetil-hidantoina),
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.

10. Para la síntesis de los poliésteres pueden uti-
lizarse 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 para la esterificación se elija
como copartícipe un ácido dicarboxílico que contenga a
lo menos un anillo, entran también en consideración los
dioles acíclicos, como, por ejemplo, el etilenglicol,
el 1,2-propandiol, el 1,3-propandiol, el 1,4-butandiol,
el 1,5-pentandiol y el neopentilglicol.

20. En concepto de endurecedor anhídrido b)
pueden emplearse todos los anhídridos policarboxílicos
alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos que se conocen.

25. Endurecedores empleados con preferencia son
los anhídridos policarboxílicos cicloalifáticos, como
el anhídrido delta⁴-tetrahidroftálico, el anhídrido
4-metil-delta⁴-tetrahidroftálico, el anhídrido hexa-
hidroftálico, el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico
(= anhídrido nadic), el anhídrido 4-metil-3,6-endome-
tilen-delta⁴-tetrahidroftálico (= anhídrido metilnadico),
el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-te-
trahidroftálico (= anhídrido de ácido clorendo) y el



5. aducto de Diels-Alder a base de 2 moles de anhídrido maleico y 1 mol de 1,4-bis-(ciclopentadienil)-2-buteno; o los anhídridos policarboxílicos aromáticos, como el anhídrido ftálico, el anhídrido trimelítico o el dianhídrido piromelítico.

10. Es particularmente ventajoso el empleo de anhídridos dicarboxílicos cicloalifáticos, como, por ejemplo, el anhídrido delta⁴-tetrahidroftálico o el anhídrido hexahidroftálico, que proporcionan materias de moldeo con propiedades mecánicas especialmente buenas.

15. 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 200° C. El endurecimiento puede efectuarse también por etapas, a temperaturas diferentes, en cuyo caso el endurecimiento preliminar se realiza a temperatura más baja y el endurecimiento final a temperatura más alta. Si se desca, el endurecimiento puede efectuarse también en dos etapas de tal modo que en la primera se interrumpa prematuramente la reacción de endurecimiento, con lo cual 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.

20.

25.

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,



5. 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.

10. La expresión "endurecimiento" significa, en la forma como aquí se la 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 estructuras planas, como películas de barniz o de laca o adherencias.

15. Objeto de este invento es por lo tanto también el procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados o estructuras planas, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí en caliente, con modelación y de preferencia en el intervalo de temperatura de 100 a 200°C:

20. 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 provistos de grupos epoxídicos,
25. b) un anhídrido policarboxílico, en cantidad de 0,2 a 0,8 moles, y preferentemente de 0,3 a 0,6 moles, por 1 equivalente de grupos epoxídicos y
- c) un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula II, en cantidad de 0,8 a 0,2 y preferentemente de



0,6 a 0,3, equivalentes de grupos carboxílicos por 1 equivalente de grupos de epóxido, hasta llegar al estado reticulado, infusible.

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

- En concepto de extensores, agentes de refuerzo, materias de relleno y pigmentos incluibles en las mezclas endurecibles a que se refiere este invento cabe señalar, por ejemplo; las fibras textiles, las
15. fibras de vidrio, 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 esquistos, el trihidrato de óxido de aluminio, la creta en polvo, el yeso, el trióxido de antimonio, las
20. bentonas, el aerogel de ácido silícico ("AEROSIL"), el litopón, el espato pesado, el dióxido de titanio, el hollín, el grafito, el óxido de hierro o el polvo metálico, como polvo de aluminio o polvo de hierro.

- En concepto de disolventes orgánicos son
25. 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, monoetilico y monobutílico de etilenglicol.



También es posible agregar a las mezclas endurecibles otros suplementos corrientes; por ejemplo, agentes ignífugos, 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 de desmoldeo).

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

Estas mezclas endurecibles de resina epoxídica hallan aplicación sobre todo en los campos de la Electrotecnia, de los adhesivos, de las materias de espuma y de los procesos de laminación.

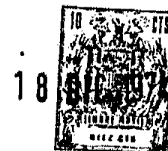
En formulación acomodada en cada caso a la finalidad especial de uso, pueden servir, sin relleno o con relleno y eventualmente en forma de soluciones, como barnices al fuego, polvos de sinterización, masas para prensa, resinas de inmersión, resinas de colada, formulaciones para fundición inyectada, resinas 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 1110 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 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).
- 5.

Poliéster II

- 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.
- 10.

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

Poliéster de comparación Z

- Se mezclaron 740,5 g (3,67 moles) de ácido sebácico con 354,0 g (3,33 moles + 2 % de exceso) de neopentilglicol, 282,5 g (1,83 moles) de anhídrido hexahidroftálico y 243,5 g (1,67 moles + 3 % de exceso) de 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexano-3 (lo que corresponde a una relación molar de 22 : 20 : 11 : 10) y se calentó la mezcla a 170° C.
- 20.

- Luego se dejó reaccionar durante 55 horas a 170° C, con lo cual se desdoblaron 147,0 g de agua (en teoría, 165,0 g). El producto resultante era una masa de color pardo claro, límpida y muy viscosa, y tenía un peso de equivalentes de ácido de 1382 (en
- 25.



teoría, 1439).

Poliéster III

5. Se mezclaron 1168 g (8,0 moles) de ácido adípico con 858 g (7,27 moles) de hexandiol-1,6 (lo que corresponde a una relación molar de 11 : 10) y se calentó la mezcla a 200° C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se le dejó reaccionar durante 6 horas a 200-220° C y durante 1 hora bajo 16 Torr, a la misma temperatura. El poliéster resultante es un producto blanco y cristalino (temperatura de fusión = 42° C, medida con el calorímetro Explorador Diferencial "DSC-1");
10. peso de equivalentes de ácido, 1214 (en teoría, 1213).

PREPARACION DE LOS ADUCTOS PROVISTOS DE GRUPOS
DE EPOXIDO

=====

15. Aducto I

- Se dejaron reaccionar a 140° 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-hexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol. El
20. aducto resultante era una masa parda, muy viscosa, con un peso de equivalentes de epóxido de 968.

Aducto II

- Se dejaron reaccionar a 140° C durante tres horas 2000 g del poliéster II y 1000 g de éter diglicídico de bisfenol A, de 5,4 equivalentes de epóxido por kg (lo que corresponde a una relación aproximada de 1 equivalente de carboxilo por 2 equivalentes de epóxido). El aducto resultante era una masa pardoclaro, viscosa y con un peso de equivalentes de epóxido de 1290.
- 25.



Aducto de comparación Z

5. Se mezclaron 691,0 g (0,5 equivalentes de ácido) del poliéster de comparación Z con 199,0 g (1,25 equivalentes de epóxido) de 3',4'-epoxihexahidrobencal-
10. -3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol (lo que corresponde a una relación de 1 equivalente de ácido por 2,5 equivalentes de epóxido) y se calentó la mezcla a 140° C. Se originó entonces una reacción exotérmica, con lo cual la temperatura interna subió hasta 151° C. Terminada la reacción exotérmica, se dejó reaccionar por 30 minutos todavía. El producto de la reacción resultó ser una masa parda, sólida y pegajosa, que tenía un peso de equivalentes de epóxido de 1252 (en teoría, 1186).

Aducto III

15. Se mezclan 796,7 g (0,656 equivalentes de carboxilo) del poliéster ácido III con 252,7 g (1,64 equivalentes de epóxido) de un éster diglicídico de ácido tetrahidroftálico preparado técnicamente y se calienta la mezcla a 150° C, con agitación. Al cabo de
20. tres horas se interrumpe la reacción. El peso de equivalentes de epóxido del aducto es entonces de 1014 (en teoría, 1066).

Aducto IV

25. Se dejan reaccionar a 150° C durante tres horas 423 g (2,5 equivalentes de epóxido) de 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoina de la fórmula



- durante 19 horas a 180° C y durante 19 horas bajo 80-100 mm de Hg, a la misma temperatura. Se desdoblaron así 5 cc de agua. El producto de reacción obtenido era una masa parda, límpida y vidriosa, que tenía un peso de equivalentes de ácido de 1238 (en teoría, 1306) y un punto de reblandecimiento de 125° C (medido en el banco de Kofler),
- 5.

Poliéster C

- Se mezclaron 179,5 g (1,18 moles) de anhídrido tetrahidroftálico con 347,0 g (0,98 moles) de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxietil)-hidantoina] (lo que corresponde a una relación molar de 6:5) y se calentó la mezcla a 190° C. Luego se la dejó reaccionar durante 47 horas a 185-190° C., con lo cual se desdoblaron 9,0 g de agua. El producto de reacción obtenido era una masa amarilla, límpida y vidriosa, que tenía un peso de equivalentes de ácido de 1325 (en teoría, 1300) y un punto de reblandecimiento, medido en el banco de Kofler, de 115° C.
- 10.
- 15.

20. Poliéster D

- En un matraz de sulfonación con refrigerador descendente se hicieron reaccionar a 180-190° C, bajo nitrógeno, 1²93,6 g (8,4 moles) de anhídrido hexahidroftálico y 1625 g (7,0 moles + 2% de exceso) de 1,3-bis-(hidroxietil)-,2,3,6-tetrahidrobencimidazolona (lo que corresponde a una relación molar de 6:5). El desdoblamiento de agua transcurrió con lentitud y con aplicación de vacío de chorro de agua (50 mm de Hg) sólo pudo acelerarse un poco. Al cabo de 48 horas de
- 25.



reacción el peso de equivalentes de ácido era de 929.
El producto constituye una masa vidriosa de color pardo claro.

Poliéster E

- 5. En un matraz de sulfonación con refrigerador descendente se fundieron conjuntamente 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 y bajo nitrógeno. Se destilaron así 79 g de agua (en teoría, 81 g) y el peso de equivalentes de ácido del poliéster alcanzó 1478 (en teoría, 1453). El producto obtenido constituye una masa vidriosa de color debilmente amarillento.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

- 15. Se calentaron a 140° C y se mezclaron bien 242 g (0,25 equivalentes de epóxido) del aducto I, 121 g (0,1 equivalente de carboxilo) del poliéster A, 23,1 g (0,15 equivalentes de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % en peso de bencildimetilamina.
- 20. Después de evacuar el aire de la mezcla para eliminar las burbujas, se la vertió en moldes de aluminio de 150 x 150 x 4 mm y 150 x 150 x 1 mm previamente caldeados y tratados con un agente de desmoldeo y se la endureció durante 16 horas a 140° C. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción

$$(según VSM^+ 77101) \qquad = 151 \text{ kp/cm}^2$$

Alargamiento de ruptura



(según VSM 77101) = 424 %

Resistencia a la rotura

ulterior (según DIN⁺⁺ 53363) = 8 kg

Tenacidad = 32,5 N/mm²

5. Ejemplos de comparación

a) Se elaboraron y endurecieron como en el Ejemplo 1 96,8 g (0,1 equivalente de epóxido) del aducto I, 15,4 g (0,1 equivalente de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % en peso de bencil-dimetilamina. Se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción

(según VSM 77101) = 10,8 N/mm²

Alargamiento de ruptura (s

15. (según VSM 77101) = 115 %

Resistencia a la rotura ulte-

rior (según DIN 53363) = 2,9 kg

Tenacidad = 6,2 N/mm²

20. ⁺) VSM = Norma de la Unión de Fabricante Suizos de Maquinaria

⁺⁺) DIN = Norma de la Industria Alemana

N = Newton; 1 N = 1 kg x 1 m/seg²; $1 \frac{N}{mm^2} = 10 \text{ kp/cm}^2$

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

25.

b) Procediendo como en el Ejemplo 1, se elaborarán, endurecieron y ensayaron 80 g (0,248 equivalentes de epóxido) de un éter diglicídílico de polipropilen-



glicol de 3,06 equivalentes de epóxido por kg, 20 g (0,108 equivalentes de epóxido) de un éter diglicídico de bisfenol A, con un contenido de epóxido de 5,4 equivalentes de epóxido por kg, 54,8 g (0,356 equivalentes de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % de bencildimetilamina. Los cuerpos moldeados resultantes mostraron las propiedades siguientes:

- | | | | |
|-----|----------------------------------|---|-----------------------|
| | Resistencia a la tracción | : | |
| 10. | (según VSM 77101) | = | 5,2 N/mm ² |
| | Alargamiento de ruptura | | |
| | (según VSM 77101) | = | 73 % |
| | Resistencia a la rotura ulterior | | |
| | (según DIN 53363) | = | 0,6 kg |
| 15. | Tenacidad | = | 1,9 N/mm ² |

De los ejemplos de comparación se desprende que tanto con el endurecimiento del aducto provisto de grupos epoxídicos en ausencia del poliéster A (Ejemplo g) como con el endurecimiento de una resina epoxídica flexibilizada convencional (Ejemplo h) se obtienen cuerpos moldeados que tienen poca tenacidad y sobre todo resistencia baja a la rotura ulterior.

c) Procediendo como en el Ejemplo 1 se elaboraron, endurecieron y ensayaron 313 g (0,25 equivalentes de epóxido) del aducto de comparación Z, 138,3 g (0,1 equivalente de grupos carboxílicos) del poliéster de comparación Z, 23,1 g (0,15 equivalentes de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % de bencildimetilamina. Los cuerpos de moldeo resultantes



mostraron las propiedades siguientes.

- Resistencia a la tracción
(según VSM 77101) = 2,3 N/mm²
- Alargamiento de ruptura
5. (según VSM 77101) = 547 %
- Resistencia a la rotura ulterior
(según DIN 53363) = 0,6 kg

Esta comparación demuestra que una mezcla endurecible de resina epoxídica a base de aductos de cadena larga provistos de grupos epoxídicos y de poliésteres de cadena larga ácidos, en la que en los elementos estructurales se hallan en distribución estadística los mismos componentes de poliéster, da cuerpos de moldeo con propiedades mecánicas mucho peores.

15.

Ejemplo 2

Procediendo como en el Ejemplo 1, se elaboraron y endurecieron 96,8 g (0,1 equivalente de epóxido) del aducto I, 3,9 g (0,025 equivalentes de epóxido) de 3',4'-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol, 60,7 g (0,05 equivalentes de carboxilo) del poliéster A, 11,55 g (0,075 equivalentes de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % en peso de bencildimetilamina. Se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

25. Resistencia a la tracción
(según VSM 77101) = 17,0 N/mm²
- Alargamiento de ruptura
(según VSM 77101) = 232 %
- Resistencia a la rotura ulterior



(según DIN 53363) = 15,3 kg
Tenacidad = 19,7 N/mm²

Ejemplo 3

Se elaboraron y endurecieron como en el

5. Ejemplo 1 129 g (0,1 equivalente de epóxido) del aducto II, 56,9 g (0,05 equivalentes de carboxilo) del poliéster B, 7,7 g (0,05 equivalentes de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % en peso de bencildimetilamina. Se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

10. Resistencia a la tracción
(según VSM 77101) = 15,0 N/mm²
Alargamiento de ruptura
(según VSM 77101) = 420 %
15. Tenacidad = 31,5 N/mm²

Ejemplo 4

Procediendo como en el Ejemplo 1, se elaboraron y endurecieron 129 g (0,1 equivalente de epóxido) del aducto II, 56,3 g (0,05 equivalentes de carboxilo) del poliéster C, 7,7 g (0,05 equivalentes de grupos de anhídrido) de anhídrido hexahidroftálico y 0,1 % en peso de bencildimetilamina. Se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

25. Resistencia a la tracción
(según VSM 77101) = 17,0 N/mm²
Alargamiento de ruptura
(según VSM 77101) = 360 %
Tenacidad = 30,6 N/mm²

Ejemplo 5



5. Se mezclaron a 160° con 0,5 % en peso de bencildimetilamina 50,7 g (0,05 equivalentes de epóxido) del aducto III, 23,2 g (0,025 equivalentes de carboxilo) del poliéster D y 4,45 g (0,025 equivalentes de grupos de anhídrido) de anhídrido de metilnadic y se elaboró y endureció la mezcla como en el Ejemplo 1. Se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

- | | | | |
|-----|----------------------------------|---|------------------------|
| | Resistencia a la tracción | | |
| | (según SVM 77101) | = | 10,2 N/mm ² |
| 10. | Alargamiento de ruptura | | |
| | (según VSM 77101) | = | 500 % |
| | Resistencia a la rotura ulterior | | |
| | (según DIN 53363) | = | 8 kg |

Ejemplo 6

15. Se elaboraron y endurecieron como en el Ejemplo 1 80,0 g (0,1 equivalente de epóxido) del aducto IV, 59,0 g (0,04 equivalentes de carboxilo) del poliéster E y 9,24 g (0,06 equivalentes de carboxilo) de anhídrido hexahidroftálico con 0,5 % en peso de bencildimetilamina. Se obtuvieron cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:

- | | | | |
|-----|---------------------------|---|-----------------------|
| | Resistencia a la tracción | | |
| | (según VSM 77101) | = | 4,2 N/mm ² |
| | Alargamiento de ruptura | | |
| 25. | (según VSM 77101) | = | 600 %. |

Ejemplo 7

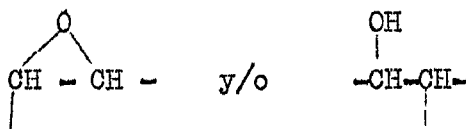
Procediendo como en el Ejemplo 1, se elaboraron y endurecieron 129 g (0,1 equivalente de epóxido) del aducto II, 73,8 g (0,05 equivalentes de carboxilo)



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

o bien

- 5. A, junto con X_1 y/o X_2 y con inclusión de la agrupación



significa el anillo cicloalifático o

- 10. respectivamente el sistema cíclico cicloalifático de un compuesto de diepóxido cicloalifático o cicloalifático-alifático, parcialmente reaccionado;

y

- 15. B significa un radical de poliéster de cadena larga en el que alternan cadenas insubstituidas o substituidas de alquileo y/o alquencileno 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 a lo menos;

- 20.
- 25.



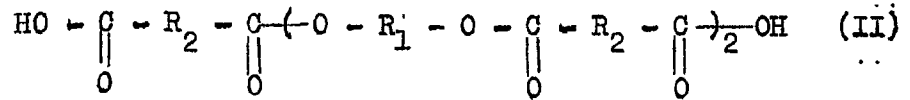


con

b) anhídridos policarboxílicos, en cantidad de 0,2 a 0,8 moles por 1 equivalente de grupos epoxídicos;

5. y

c) ácidos poliésterdicarboxílicos de la fórmula II

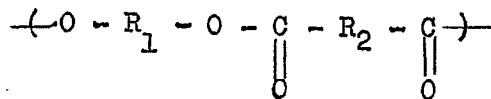


en la que

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

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

20. de la fórmula



y

25. n significa un número por valor de 1 a 30, y preferentemente de 4 a 20, en proporción de 0,8 a 0,2 equivalentes de grupos carboxílicos por 1 equivalente de grupos epoxídicos.



433035



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizadas porque en una realización preferente se combinan por 1 equivalente de grupos de epóxido de la mezcla de resina epoxídica a), de 0,3 a 0,6 moles del anhídrido policarboxílico b) y de 0,6 a 0,3 equivalentes de grupos carboxílicos del ácido poliésterdicarboxílico c).
- 5.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse como resina epoxídica, únicamente aductos de la fórmula I provistos de grupos epoxídicos, un anhídrido de ácido dicarboxílico y un ácido poliésterdicarboxílico 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.
- 10.
- 15.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por seleccionarse como aductos de la fórmula I provistos de grupos epoxídicos aquellos 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.
- 20.
5. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado en que el radical A contenido en el aducto provisto de grupos epoxídicos es el radical de un éter diglicidílico de bisfenol A.
- 25.
6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por seleccionarse también en la resina epoxídica los aductos, provistos de grupos epoxídicos, de la

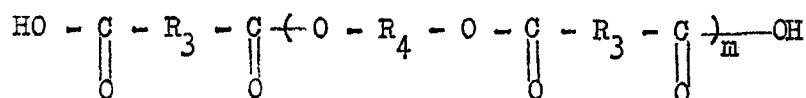




fórmula I en que A junto con X₁ y X₂ significa el sistema cíclico obtenido después de la reacción parcial de 3', 4'-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol.

5. 7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que particularmente el radical A contenido en el aducto provisto de grupos epoxídicos significa el radical del éster diglicídico del ácido tetrahidrof-tálico o de la 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína.

10. 8. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por seleccionarse así mismo en la resina epoxídica los aductos, provistos de grupos epoxídicos, de la fórmula I en que B significa el radical (obtenido por segregación de ambos grupos carboxílicos) de un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula



en la que

20. R₃ y R₄ significan cadenas de alquileo o alqueni- leno insustituídas o sustituidas y cada uno de ambos radicales R₃ y R₄ debe conte- ner por lo menos tantos átomos de carbono que la suma de los átomos de carbono en R₃ y R₄ juntos importe 8 a lo menos;

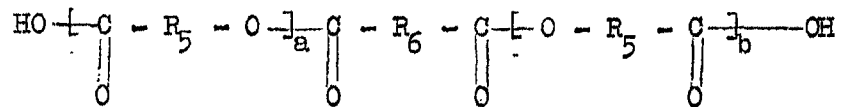
25. y el número m está elegido tal que el producto de m y de la suma de los átomos de C en R₃ + los





átomos de C en R₄ importe 50 por lo menos.

- 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por seleccionarse del mismo modo en la resina epoxídica los aductos, provistos de grupos epoxídicos, de la fórmula I en que B significa el radical (obtenido por segregación de ambos grupos carboxílicos) de un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula



- 10. en la que

R₅ significa una cadena alquilénica con 4 átomos de carbono por lo menos;

R₆ representa un radical hidrocarbúrico alifático;

- 15. 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 R₅ importe 50 por lo menos.

- 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por elegirse como endurecedor anhídrido, anhídridos dicarboxílicos cicloalifáticos.

- 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por comprender en la combinación un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula II que contiene como componente de ácido dicarboxílico ácido hexahidrotálico y como componente diólico 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-3.

- 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a



5. 3, caracterizado por comprender en la combinación un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula II que contiene como ácido dicarboxílico el ácido hexahidroftálico y como componente dióxico de 1,1'-metilen-bis-[3-(beta-hidroxi-etil)-hidantoína].

10. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por comprender en la combinación un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula II que contiene como componente de ácido dicarboxílico el ácido hexahidroftálico y como componente dióxico la 1,3-bis-(hidroxietil)-1,2,3,6-tetrahidrobencimidazolona.

15. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por comprender en la combinación un ácido poliésterdicarboxílico de la fórmula II que contiene como ácido dicarboxílico el ácido ftálico y como componente dióxico el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano.

15. 15. Procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados o estructuras planas.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 Diciembre de 1974

p. a.

p. p.

JANME VERN

Firmado: JOSE L. MORA



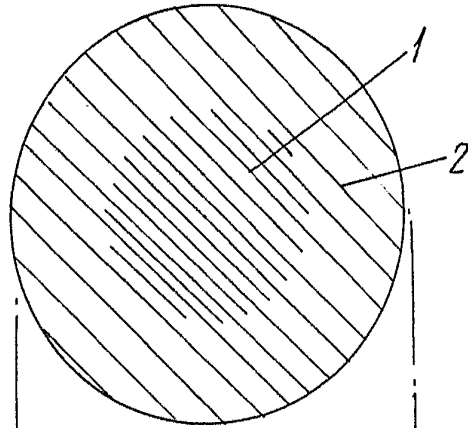


Fig. 1.

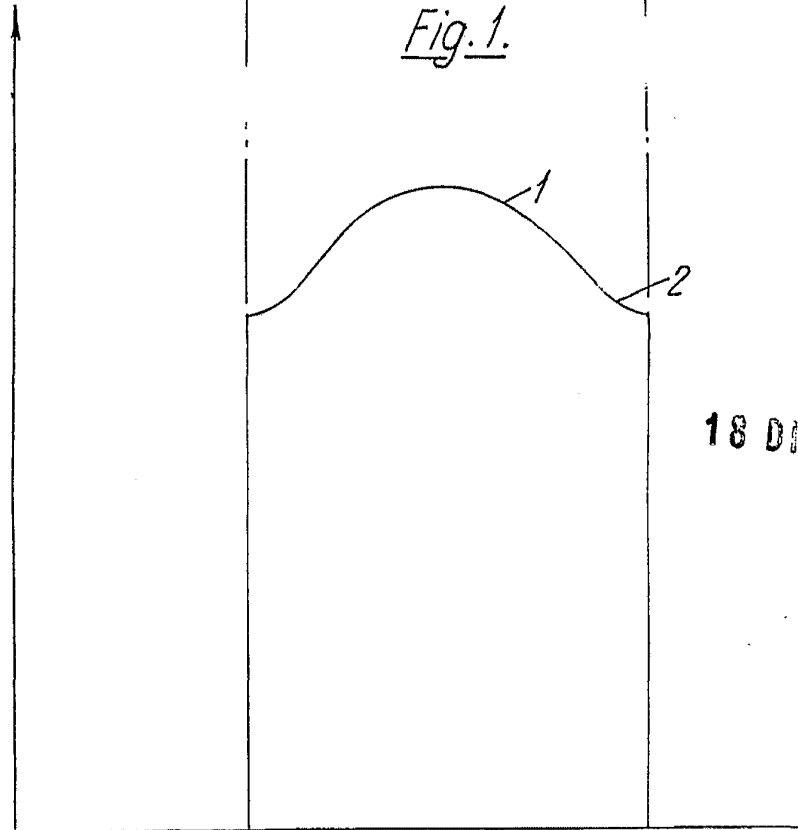


Fig. 2.

18 DIC. 1974



M. G. Santamaría
M. G. SANTAMARÍA
VICE-SECRETARIO GENERAL