

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	<b>447355</b>		
		22	FECHA DE PRESENCIA		

(Case 3-9872+)

PATENTE DE INVENCION

60	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	5444/75		28 Abril 1975		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C O 8 G		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS DE EPOXIDO RETICULADAS Y CRISTALINAS"

71	SOLICITANTE (S)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Ursula Kreibich Dr. Rolf Schmid

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

Procedimiento para la preparación de  
resinas de epóxido reticuladas y cris-  
talinas

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

=====

Este invento se refiere a resinas de epóxido reticuladas y cristalinas cuyos elementos formadores de cristalita son fundamentalmente cadenas de poliéster alifáticas y las cuales presentan a lo menos dos temperaturas diferentes de fusión de la cristalita.

5.

Por resina de epóxido cristalina debe entenderse en esta descripción y según este invento un producto que de ordinario es parcialmente cristalino.

10.

Se conocen ya diversas resinas de epóxido que como cristalitas contienen en cada caso los radicales de un ácido poliésterpolicarboxílico alifático de cadena larga. A este respecto cabe señalar especialmente las patentes inglesas 1.164.584 y 1.283.653. Estos productos son resinas sintéticas cristalinas que por debajo de su punto de fusión de cristalita presentan alargamientos de

15.

rotura relativamente altos. Si se los calienta a temperatura superior a la de transición a cristalización, se comportan con elasticidad de goma. En este estado de elasticidad de goma resultan para muchos usos (por

20.

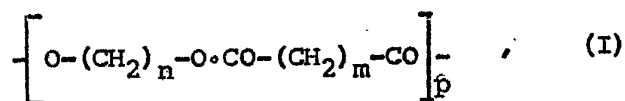
ejemplo, como materiales) demasiado poco estables en las dimensiones. Esto significa sin embargo que estas resinas sintéticas, que presentan una temperatura baja de fusión de la cristalita (por ejemplo, de 20° a 50° C), no entran en cuenta para tales usos a las temperaturas medias

acostumbradas. Cuando estas resinas sintéticas presentan temperaturas de fusión de la cristalita más altas (por ejemplo, de  $\geq 70^{\circ}$  C), pierden rápidamente tenacidad a la temperatura del ambiente. Por este motivo tales resinas sintéticas son también poco apropiadas para determinados usos, por ejemplo como materiales de taller o de construcción.

Misión de este invento es proporcionar resinas de epóxido reticuladas y cristalinas que no presenten este comportamiento desventajoso de las resinas sintéticas según el estado de la técnica que se ha expuesto antes. Por lo tanto, deben ser suficientemente estables en las dimensiones, en especial suficientemente tenaces y flexibles, en amplios intervalos de temperatura.

Objeto de este invento es un procedimiento para la preparación de resinas de epóxido reticuladas y cristalinas que se caracteriza por hacerse reaccionar dos o más compuestos de epóxido portadores de grupos epoxídicos

a) con ácidos poliésterpolicarboxílicos D que contienen en esencia segmentos de la fórmula I



en la que

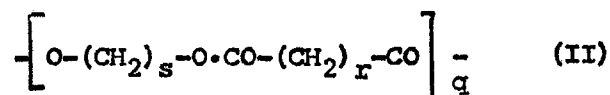
n y m son iguales o diferentes y significan 2 o un número mayor de 2 y vale para ellos la condición de que  $n + m = 6$  a  $30$ ,

y

p significa un número por valor de 2 a 40, pero tan grande que el segmento contenga a lo menos 30 grupos  $-CH_2$ ,

y

5. b) con ácidos poliésterpolicarboxílicos E que contienen en esencia segmentos de la fórmula II



en la que

10. s y r son iguales o diferentes y significan 2 o un número mayor de 2 y vale para ellos la condición de que  $s + r + 2 \leq n + m$ , y

15. q significa un número por valor de 6 a 30, pero tan grande que el segmento contenga a lo menos 30 grupos  $-CH_2$ ,

y

20. c) eventualmente, con endurecedores C, eventualmente en presencia de aceleradores, en tal relación cuantitativa que por 1 equivalente de compuesto de epóxido entren de 0,5 a 1,2 equivalentes de ácido poliésterpolicarboxílico, que 1/10 a 9/10 de estos 0,5 a 1,2 equivalentes correspondan al ácido poliésterpolicarboxílico D y el resto, 9/10 a 1/10, corresponda al ácido poliésterpolicarboxílico E, y que por 1 equivalente de compuesto de epóxido entren hasta 0,6 equivalentes de endurecedor C,
25. con la condición de que en los casos en que sólo se utili-

cen compuestos de epóxido difuncionales y ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E difuncionales los grupos de epóxido deben hallarse en exceso y es necesaria la reacción con un endurecedor C.

5. Para la fórmula I vale preferentemente la condición de que  $n + m = 8$  a 24.

10. Las resinas de epóxido obtenidas según este invento se distinguen por un rasgo que hasta ahora era desconocido en las resinas sintéticas: presentan varias temperaturas marcadas de fusión de la cristalita, de preferencia dos ( $Tm_1$  y  $Tm_2$ ).  $Tm_1$  se halla en el campo de  $20^\circ$  a  $70^\circ$  C, y preferentemente de  $25^\circ$  a  $60^\circ$  C, y  $Tm_2$  se halla en el campo de  $50^\circ$  a  $120^\circ$  C, y preferentemente de  $50^\circ$  a  $100^\circ$  C. Elemento formador de cristalita para  $Tm_1$  y  $Tm_2$  son los ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E utilizados en la preparación. Muchas veces el punto de fusión a cristalita correspondiente está fragmentado. En tales casos se manifiesta pues como un punto de fusión de dos etapas.

20. Es sorprendente que al incluir dos segmentos de poliéster de estructura semejante en polímeros reticulados cristalinos se formen dos cristalitas distintas y que, aun con un contenido relativamente escaso de uno de los componentes su punto de fusión sólo sea poco influido.

25. De preferencia se actúa según el invento de modo que por 1 equivalente del compuesto de epóxido entren

de 0,7 a 1,2, y en particular de 0,9 a 1,1, equivalentes de ácido poliésterpolicarboxílico.

- Los ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E empleados en la reacción pueden prepararse prácticamente por los mismos procedimientos fundamentales, mediante esterificación de dialcoholes alifáticos correspondientes y ácido dicarboxílico alifático o mediante formación de éster de derivados apropiados de estos alcoholes y ácidos dicarboxílicos, como, por ejemplo, los anhídridos, los cloruros de ácido, etc. Para ello los ácidos dicarboxílicos deben hallarse en exceso.
- 5.
- 10.

- En el caso de emplearse al mismo tiempo pequeñas cantidades de polialcoholes alifáticos con 3 grupos OH a lo menos, y en particular de glicerina, se obtienen ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E ramificados, o sea por lo menos trifuncionales. El empleo de éstos en la reacción según este invento constituye igualmente una modalidad preferida del invento. La misma buena aptitud para la reacción de este invento tienen los ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E ramificados que en el caso del empleo simultáneo de pequeñas cantidades de ácidos policarboxílicos o sus anhídridos con 3 grupos carboxílicos a lo menos (como, por ejemplo, el ácido trimelítico) se originan en la preparación de los mismos.
- 15.
- 20.

- Pero también pueden utilizarse ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E ramificados obtenibles por esterificación de los grupos OH terminales de poli-
- 25.

ésterpolioles (en particular, poliésterdioles) de cadena larga con ácidos policarboxílicos portadores de 3 grupos -CO·OH a lo menos, como, por ejemplo, el ácido trimelítico, o de anhídridos correspondientes.

5. Las reglas fundamentales para la preparación de los ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E empleados según este invento corresponden por lo demás enteramente a las que deben observarse para la preparación de los "ácidos dicarboxílicos de cadena larga" utilizados según la patente británica 1.164.584 y que están extensamente descritas en dicha patente. Otros datos sobre los fundamentos de la preparación de tales ácidos poliésterpolicarboxílicos alifáticos de cadena larga pueden tomarse también de una publicación de Hans Batzer y colaboradores en "Die Angewandte Makromolekulare Chemie" 1973, páginas 349-412.
- 10.
- 15.

Ácidos poliésterpolicarboxílicos D apropiados son, por ejemplo, los basados en los polialcoholes y ácidos policarboxílicos siguientes:

20. 11 moles de ácido adípico - 10 moles de hexandiol  
11 moles de ácido sebácico - 10 moles de hexandiol  
5 moles de ácido decandicarboxílico - 4 moles de dodecandiol
25. 11 moles de ácido dodecandicarboxílico - 10 moles de butandiol  
16 moles de ácido adípico - 15 moles de hexandiol  
11 moles de ácido dodecandicarboxílico - 10 moles de hexandiol

- 11 moles de ácido dodecandicarboxílico - 10 moles de  
propan-1,3-diol
- 11 moles de ácido dodecandicarboxílico - 10 moles de  
decan-1,12-diol
5. 5 moles de ácido dodecandicarboxílico - 4 moles de  
dodecan-1,12-diol
- 11 moles de ácido sebácico - 10 moles de butandiol
- 11 moles de ácido sebácico - 10 moles de dodecandiol
- 5 moles de ácido sebácico - 4 moles de dodecandiol.
10. Acidos poliésterpolicarboxílicos E apropiados  
son, por ejemplo, los basados en los polialcoholes y ácidos  
policarboxílicos siguientes:
- 11 moles de ácido sebácico - 10 moles de hexandiol
- 11 moles de ácido adípico - 10 moles de hexandiol
15. 11 moles de ácido succínico - 10 moles de butandiol
- 17 moles de ácido succínico - 14 moles de butandiol
- 21 moles de ácido succínico - 20 moles de butandiol
- 22 moles de ácido succínico - 21 moles de butandiol
- glicerina - ácido succínico - butandiol (1 : 24 : 21)
20. trimetilolpropano - ácido succínico - butandiol  
(1 : 30 : 27)
- glicerina - ácido succínico - butandiol (1 : 17 : 14)
- glicerina - ácido succínico - butandiol (1 : 30 : 27)
- 31 moles de ácido succínico - 30 moles de butandiol
25. 16 moles de ácido adípico - 15 moles de hexandiol
- 11 moles de ácido sebácico - 10 moles de butandiol
- 11 moles de ácido dodecandicarboxílico - 10 moles de  
propandiol

7 moles de ácido dodecandicarboxílico - 6 moles de propandiol

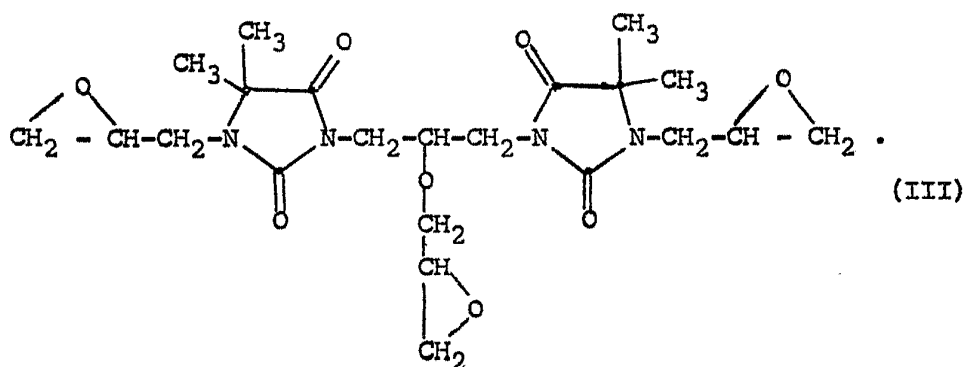
7 moles de ácido dodecandicarboxílico - 6 moles de butandiol

5. 5 moles de ácido sebácico - 5 moles de hexandiol.

Fundamentalmente se puede actuar también según el invento dejando transcurrir la reacción en presencia de a lo menos otro ácido poliésterpolicarboxílico alifático más que, aun siendo semejante a los ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E, se distinga de ellos en la estructura o bien en el peso molecular. Se llega así en el producto final a la creación de otra, por lo menos, temperatura de fusión de cristalita (la tercera).

En calidad de compuestos de epóxido portadores de dos o más grupos epoxídicos pueden utilizarse prácticamente todos los compuestos de poliepóxido conocidos por el experto a base de las publicaciones y las patentes. Conformemente al invento pueden hacerse reaccionar uno o varios compuestos de epóxido diferentes. Tienen aptitud muy buena el isocianurato de triglicidilo y los compuestos triglicidílicos que contienen uno o más grupos de hidantofina y/o de dihidrouracilo, en particular los compuestos de epóxido de la fórmula III

25.



- La reacción de este invento puede efectuarse fundamentalmente tanto en una sola etapa como en varias etapas. Si se utilizan como compuestos de epóxido los de 3 grupos epoxídicos por lo menos y ácidos poliésterdicarboxílicos D y E, puede actuarse, por ejemplo, en una sola etapa, o sea partiendo de una mezcla reaccional que contenga todos los componentes de la reacción al mismo tiempo. Exac-
5. tamente igual (o sea en una sola etapa) puede actuarse también cuando en lugar de los ácidos dicarboxílicos se
10. utilizan ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E con 3 grupos carboxílicos por lo menos. También en el caso inverso, o sea cuando se utilizan ácidos poliéstercarboxílicos D y E con 3 grupos carboxílicos por lo menos y compuestos de diepóxido, la actuación en una sola
15. etapa es posible y constituye la modalidad normal de reacción en este aspecto.

- Si se utilizan compuestos de diepóxido solamente y ácidos poliésterdicarboxílicos solamente, tan sólo es posible actuar en una sola etapa cuando
20. se emplea un exceso de compuestos de epóxido y al mismo tiempo se añade un anhídrido policarboxílico.

- En la actuación en varias etapas se prepara primeramente, en una primera etapa, un aducto portador de grupos de epóxido, a base de los compuestos de epóxido y
25. los ácidos poliésterpolicarboxílicos D y/o E, empleando de preferencia por 2 equivalentes de los compuestos de epóxido 0,5 a 1 equivalente de ácido poliésterpolicarbo-

- xílico. En una segunda etapa de reacción se realiza luego la reticulación mediante reacción de los aductos con el resto de los ácidos poliésterpolicarboxílicos D y/o E. También puede actuarse efectuando la reticulación en la segunda etapa en presencia de los agentes endurecedores habituales. Asimismo es posible añadir suplementariamente otros compuestos de epóxido monómeros y cantidades correspondientemente más altas de agentes endurecedores.
- 5.
10. En calidad de agentes endurecedores habituales para las resinas de epóxido son incluibles según el invento todas las substancias que se han descrito en las publicaciones y las patentes referentes a numerosas resinas de epóxido. Entre ellas cabe reseñar aquí las substancias siguientes:
15. compuestos con grupos amínicos, polialcoholes, ácidos policarboxílicos y sus anhídridos, amidas de ácido, poliésteres, condensados de fenol-formaldehído y precondensados de resina amínica.
20. Como aceleradores apropiados cabe citar a título de ejemplos las aminas terciarias y los imidazoles.
25. La reacción según este invento se realiza preferentemente en la fusión. Para ello son necesarias de preferencia temperaturas entre 50° y 200° C y tiempos de reacción de más de 1 hora hasta unas 20 horas. En principio, la reacción de este invento puede realizarse también en solución.

Antes de la reacción según este invento o durante ella puede añadirse también un agente propulsor para la preparación de materias de espuma.

5. La preparación según este invento de los productos de materia sintética reticulada y cristalina se efectúa normalmente con modelación simultánea en cuerpos de fundición, cuerpos de espuma, prensados, películas de laca, laminados, adherencias, granulados y similares.

10. Como se comprende, las masas de moldeo pueden contener todavía otros aditamentos usuales, como materias de relleno, agentes de refuerzo, desmoldeadores, agentes contra el envejecimiento, sustancias ignífugas, colorantes o pigmentos.

15. En calidad de materias de relleno o agentes de refuerzo son aptas las sustancias fibrosas o pulverulentas, tanto inorgánicas como orgánicas. Cabe citar el polvo de cuarzo, el trihidrato de óxido de aluminio, la mica, el polvo de aluminio, el óxido de hierro, la dolomita molida, la creta en polvo, el yeso, el esquisto
20. en polvo, el caolín sin calcinar (bol), el caolín calcinado, las fibras de vidrio, las fibras de boro y las fibras de amianto. Puede resultar muy favorable en muchos casos un contenido de aquellas materias en forma de fibras y de polvo que favorecen la conductibilidad del calor.
25. Materias de esta índole son, por ejemplo, los metales (por ejemplo, el polvo de aluminio), el carbón (como el hollín y el grafito en forma de polvo) y las fibras de carbón.

Para la formación óptima y acelerada de la estructura cristalina de los polímeros está también indicada una adición de agentes de nucleación, como las ftalocianinas, el hollín, el ácido alfa-naftoico o similares.

5. Las resinas de epóxido preparables según este invento son, a causa de sus buenas propiedades ya citadas antes, y particularmente a causa de la extraordinaria tenacidad en un amplio campo de temperatura, muy apropiadas como materiales para los usos técnicos. Es asombroso que las buenas propiedades que estas resinas sintéticas presentan por debajo de la temperatura inferior de fusión de cristalita ( $Tm_1$ ) se mantengan también a temperaturas más altas, o sea por encima de  $Tm_1$ . En cambio, las resinas sintéticas según el estado de la técnica ya discutidas antes pasan, después de superar la temperatura de fusión de la cristalita, al estado de una goma "floja", sin valor, que excluye el empleo como material. Cabe destacar todavía que la conducta favorable por encima de la  $Tm_1$  que manifiestan los productos preparados según este invento puede acrecentarse todavía utilizando los ácidos poliéster-policarboxílicos E que suscitan una  $Tm_2$  particularmente alta. De este modo se puede realizar un ajuste a discreción de la tenacidad y la flexibilidad.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Las resinas de epóxido preparables según este invento presentan todavía una propiedad particular: por debajo de ambas temperaturas de fusión de la cristalita se distinguen por una elasticidad de rebote muy favo-

rable, del 70 % aproximadamente. Son por lo tanto aptas para la fabricación de pelotas de golf y similares.

Una aplicación hallan las resinas de epóxido reticuladas y cristalinas preparadas según este invento

5. como material acumulador en los acumuladores llamados "de calor latente". Se designan como acumuladores de calor latente, según es sabido, las instalaciones en que se aprovecha para la acumulación de energía térmica el

10. fenómenos de la captación y la devolución del calor latente al fundirse o recristalizarse cuerpos o también al hervirse o condensarse líquidos.

Para los acumuladores de calor latente en que se almacena el calor de fusión se emplean hasta ahora como medio acumulador soluciones salinas y mezclas de

15. sales, en primer término. Pero con el empleo de soluciones o fusiones salinas surgen siempre grandes problemas de corrosión. Para contener las sales se emplean por lo tanto depósitos de metales, principalmente resistentes a la corrosión, que son pesados y buenos conductores del

20. calor, lo cual es desventajoso, aun prescindiendo de que el conjunto de tales instalaciones resulta más caro a causa de dichos depósitos. Por otra parte, hay que contar siempre con roturas y fugas de los depósitos y los conductos para las sales, lo cual tiene por consecuencia el escape,

25. extraordinariamente indeseable, de las soluciones o las fusiones.

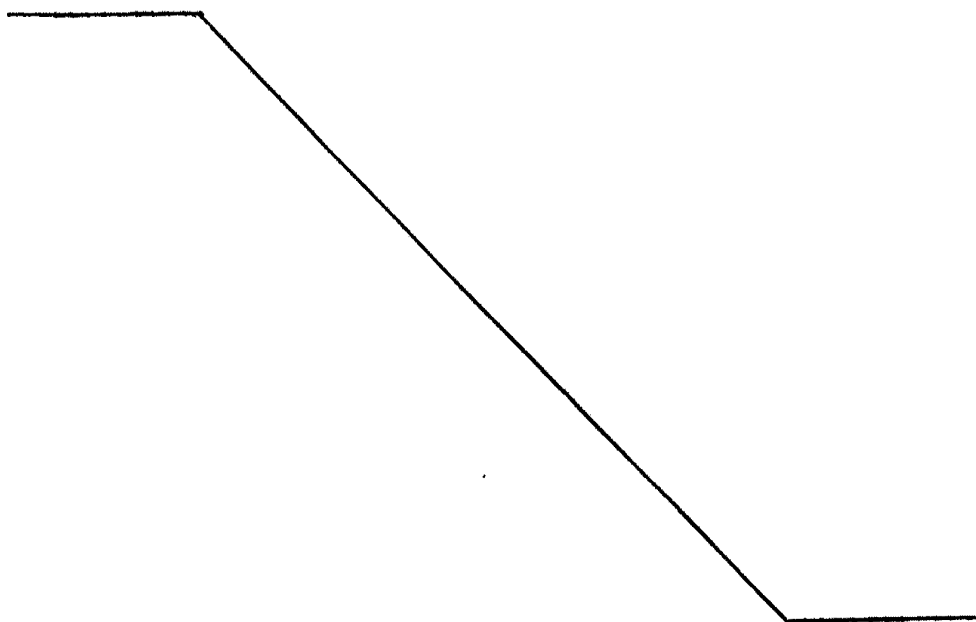
- En la literatura se expone que por elección adecuada de la sal o por mezcla de diversas sales es posible ajustar prácticamente cualquier punto de fusión que se desee. En la realidad, sin embargo, esto no aparece tan favorable. Si, por ejemplo, se elige una mezcla de sales que no corresponda a una composición eutéctica, al solidificarse la fusión se producen siempre desmezclamientos. Sólo las mezclas puramente eutécticas cristalizan en una composición homogénea. Por lo tanto, constituyen prácticamente el único material de acumulación utilizado hoy día. Pero las fusiones eutécticas tienden fuertemente a la subrefrigeración y en consecuencia es preciso cebarlas. Esto tiene a su vez por resultado que gradualmente aparezcan también aquí desmezclamientos. Así pues, por la elección sola de las mezclas eutécticas de sales no es posible realizar sin transición cualquier temperatura deseada de fusión, porque el número de los eutécticos es limitado. Por otra parte, más de una temperatura eutéctica de fusión únicamente puede ajustarse por la elección de sales caras precipitadas, lo cual excluye de antemano la realización práctica de tales eutécticos.

- Con el empleo de las resinas de epóxido reticuladas y cristalinas preparadas según este invento como material de acumulación en los acumuladores de calor latente no se presentan todas estas propiedades y fenómenos desventajosos de los materiales de acumulación conocidos y la temperatura de fusión del material de

acumulación respectivo puede ser ajustada a discreción. En virtud de ello este invento implica un enriquecimiento muy especial de la técnica.

- Sumamente interesantes son las resinas de epóxido reticuladas y cristalinas preparadas según
5. este invento como rectificadores térmicos, porque la entalpia de fusión del segmento de poliéster, que funde más bajo, sirve para la acumulación, o sea para la protección del calor, y para la ulterior devolución del
10. calor, mientras la cristalita, que funde más alto, sirve para mantener la resistencia mecánica.

- Otro objeto más de este invento son también las resinas de epóxido reticuladas y cristalinas preparables por el procedimiento del invento, especialmente las
15. que presentan una temperatura inferior de fusión de la cristalita en el campo de 20° a 70° C y una temperatura superior de fusión de la cristalita en el campo de 50° a 120° C.



Ejemplo 1

Se calientan a 100° C 108 g (0,1 equivalente) de un poliéster ácido, hecho de 11 moles de ácido adípico y 10 moles de hexandiol, con 155 g de un poliéster ácido hecho de 11 moles de ácido sebácico y 10 moles de hexandiol (ambos preparados por el procedimiento de fusión), se mezcla bien con 22 g (0,2 equivalentes) de isocianurato de triglicídilo y se vierte en moldes de Anticorodal de 150 x 150 x 1 mm de dimensiones internas, tratados previamente con un desmoldeador de silicona y precalentados. Se endurece la mezcla a 140° C durante 16 horas y se obtienen cuerpos de moldeo tenaces y cristalinos, con las propiedades siguientes:

15.	Resistencia a la tracción según VSM 77101	18 N/mm <sup>2</sup>
	(cuerpo de moldeo n° 1)*	
	Alargamiento en la rotura	520 %
	Punto de fusión Tm <sub>1</sub> de la cristalita**	27° C
	Punto de fusión Tm <sub>2</sub> de la cristalita	50° C

\* Los cuerpos de moldeo se troquelan de la placa, de 1 mm de espesor, con una herramienta de corte. El ensayo de tracción corresponde igualmente a ISO R 527

\*\* Determinado con el calorímetro explorador diferencial (rapidez de calentamiento = 10° C / minuto).

25. La placa presenta dos puntos de fusión, correspondientes a los dos poliésteres empleados. Por encima de los puntos de fusión el cuerpo de moldeo es blando, con elasticidad de goma.

Ejemplo 2

5. a) Se calientan a 120° C 262 g (0,1 equivalente) de un aducto de 2,0 equivalentes de éster diglicídílico de ácido tetrahidroftálico y 1,0 equivalente de un poliéster ácido hecho de 21 moles de anhídrido succínico y 20 moles de butandiol, junto con 16,0 g de éster diglicídílico de ácido hexahidroftálico, se mezcla bien con 108 g (0,1 equivalente) de poliéster de ácido adípico y hexandiol
10. (11 : 10) y con 26,6 g de anhídrido dodecenilsuccínico (0,1 mol), se evacua y se vierte en los moldes como en el Ejemplo 1. Después de 16 horas de endurecimiento a 140° C, se obtienen cuerpos de moldeo cristalinos y tenaces con las propiedades
15. siguientes:
- $Tm_1$  : 45° C
- $Tm_2$  : 102° C
20. b) Empleando las mismas cantidades molares de anhídrido hexahidroftálico en lugar del anhídrido dodecenilsuccínico y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en a) de este ejemplo, se obtienen cuerpos de moldeo con las
25. propiedades siguientes:
- $Tm_1$  : 40° C
- $Tm_2$  : 101° C

Ejemplo 3

Se calientan a 120° C 140 g (0,9 equivalentes de un poliéster de ácido sebácico-hexandiol (11 : 10) con 15,4 g (0,01 equivalente) de un poliéster ácido de ácido succínico-butandiol (21 : 20), se mezcla bien con 11 g (0,1 equivalente) de isocianurato de triglicidilo y se acaba como en el Ejemplo 1. Los cuerpos de moldeo resultantes tienen las propiedades siguientes:

5.  $T_{m_1}$  : 58° C  
10.  $T_{m_2}$  : 100° C.

Correspondiendo a la cantidad relativamente pequeña de poliéster de ácido succínico-butandiol, el pico de fusión en el calorímetro explorador diferencial a 100° C fué sólo pequeño en comparación con el del poliéster de ácido sebácico a 58° C.

15.

Ejemplo 4

Se calientan y se mixturán bien 0,1 equivalente de un poliéster ácido de 11 moles de ácido adípico y 10 moles de hexandiol (peso de equivalentes = 1080) con 0,1 equivalente de un poliéster ácido, ramificado, hecho de 17 moles de ácido succínico, 14 moles de butan-1,4-diol y 1 mol de glicerina (peso de equivalentes = 1460) y con 0,2 equivalentes de un éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico con un peso de equivalentes de epóxido de 160. Después de añadir 0,3 % (= 0,9 g) de

20.

25.

1-metilimidazol, se evacua y se vierte en tubos de aluminio. Después de 16 horas de calentamiento a 140° se obtienen cuerpos de moldeo reticulados con las propiedades siguientes:

5.  $Tm_1 = 34$  y  $43^\circ C$  (éste es un punto de fusión inter-medio)  
 $Tm_2 = 85^\circ C$ .

#### Ejemplo 5

10. Se procede como en el Ejemplo 4, con la sola diferencia de que en lugar de éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico se utilizan 0,2 equivalentes del compuesto de triepóxido de la fórmula III con el peso de equivalentes de 167 y de que se añaden suplementariamente a la fusión 40 g de polvo de aluminio y 0,6 g de azul de beta-Cu-ftalocianina como agente de nucleación y como colorante.
15. Se obtienen cuerpos de moldeo azules, tenaces y con las temperaturas siguientes de fusión de la cristalita:

$$Tm_1 = 38^\circ C$$

$$Tm_2 = 76^\circ C$$

#### Ejemplo 6

20. Empleando 3 g de ácido alfa-naftoico en lugar de 0,6 g de azul de beta-Cu-ftalocianina y procediendo en lo demás con la misma composición y la misma elaboración que en el Ejemplo 5, se obtienen cuerpos de moldeo con las propiedades siguientes:
- 25.

$$T_{m_1} = 40^\circ \text{ C}$$

$$T_{m_2} = 75^\circ \text{ C.}$$

#### Ejemplo 7

5. En un molde de Anticorodal que mide por dentro 8 x 200 x 200 mm, tratado con un desmoldeador de silicona, se depositan tres capas de una estera de vidrio y se las impregna en caliente con la mezcla de resina descrita en el Ejemplo 5, pero sin polvo de aluminio ni azul de beta-Cu-ftalocianina. Después de evacuar brevemente, se endurece a 140° C durante 16
10. horas. Se obtiene un laminado blando y flexible, pero extraordinariamente tenaz, que presenta las propiedades siguientes:

$$T_{m_1} = 37 \text{ y } 48^\circ \text{ C (punto de fusión en dos etapas)}$$

$$T_{m_2} = 79^\circ \text{ C.}$$

15.

#### Ejemplo 8

20. Se mezclan bien en caliente (alrededor de 130° C) 9,62 g (= 0,005 equivalentes) de un aducto de 2 moles de éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico y 1 mol de un poliéster ácido de 11 moles de ácido sebá-cico y 10 moles de hexandiol con 13,15 g (= 0,005 equivalentes) de un aducto de 2,2 moles de éster diglicidílico de ácido tetrahidroftálico y 1,0 mol de un poliéster ácido de 22 moles de anhídrido succínico y 21 moles de butan-1,4-diol, así como 1,54 g (= 0,01 mol) de anhídrido

hexahidroftálico. Después de añadir 0,07 g de 1-metilimidazol, se vierte en tubos y se endurece a 140° C durante 16 horas. Los cuerpos moldeados son muy tenaces y presentan los puntos siguientes de fusión de la cristalita:

5.

$$Tm_1 = 52^\circ \text{ C}$$

$$Tm_2 = 84^\circ \text{ C}$$

#### Ejemplo 9

10.

Se mezclan bien a 120° C 8,32 g de un poliéster ácido de 5 moles de ácido decandicarboxílico y 4 moles de dodecandiol (peso de equivalentes = 832) con 10,8 g (= 0,01 equivalente) del poliéster de ácido adípico y hexandiol empleado en el Ejemplo 1 y 3,3 g (= 0,02 equivalentes)

15.

del compuesto de triepóxido empleado en el Ejemplo 5. Después de añadir 0,07 g de 1-metilimidazol, se evacua y se vierte en un tubo de aluminio. Se obtienen otra vez cuerpos de moldeo opacos y tenaces, con los puntos siguientes de fusión de la cristalita:

20.

$$Tm_1 = 49^\circ \text{ C}$$

$$Tm_2 = 54^\circ \text{ C.}$$

#### Ejemplo 10

25.

Se mezclan a 130° C 9,62 g (= 0,005 equivalentes) del aducto de poliéster de ácido sebácico y hexandiol descrito en el Ejemplo 8 con 13,5 g (0,005 equivalentes) del aducto de ácido succínico y butandiol

5. también descrito en el Ejemplo 8, así como con 5,4 g (= 0,005 equivalentes) de poliéster de ácido adípico-hexandiol (11 : 10), 0,8 g (= 0,005 equivalentes) de anhídrido hexahidroftálico y 0,09 g de 1-metilimidazol y se vierte en un tubo de aluminio. Después de un endurecimiento de 16 horas a 140°, se obtienen cuerpos de moldeo con los puntos siguientes de fusión de la cristalita:

10.  $T_{m_1} = 37^\circ$   
 $T_{m_2} = 52^\circ$   
 $T_{m_3} = 76^\circ.$

Los tres puntos de fusión demuestran que también en el polímero reticulado cada uno de los poliésteres se ha depositado de por sí en cristalita.

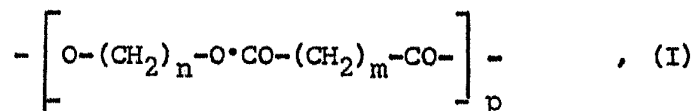
- . -

N O T A

15. 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 5444/75 del 28 de Abril de 1975.

20. 1. Procedimiento para la preparación de resinas de epóxido reticuladas y cristalinas, caracterizado por hacerse reaccionar dos o más compuestos de epóxido portadores de grupos epoxidicos

- a) con ácidos poliésterpolicarboxílicos D que contienen en esencia segmentos de la fórmula I



en la que

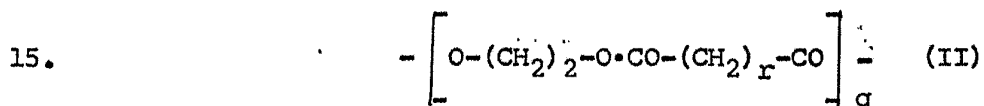
5. n y m son iguales o diferentes y significan 2 o un número mayor de 2 y vale para ellos la condición de que  $n + m = 6$  a  $30$ ,

y

10. p significa un número por valor de 2 a 40, pero tan grande que el segmento contenga 30 grupos  $-\text{CH}_2$  a lo menos,

y

- b) con ácidos poliésterpolicarboxílicos E que contienen en esencia segmentos de la fórmula II



en la que

20. s y r son iguales o diferentes y significan 2 o un número mayor de 2 y vale para ello la condición de que  $s + r = 2 \leq n + m$ , y

q significa un número por valor de 6 a 30, pero tan grande que el segmento contenga 30 grupos  $-\text{CH}_2$  a lo menos,

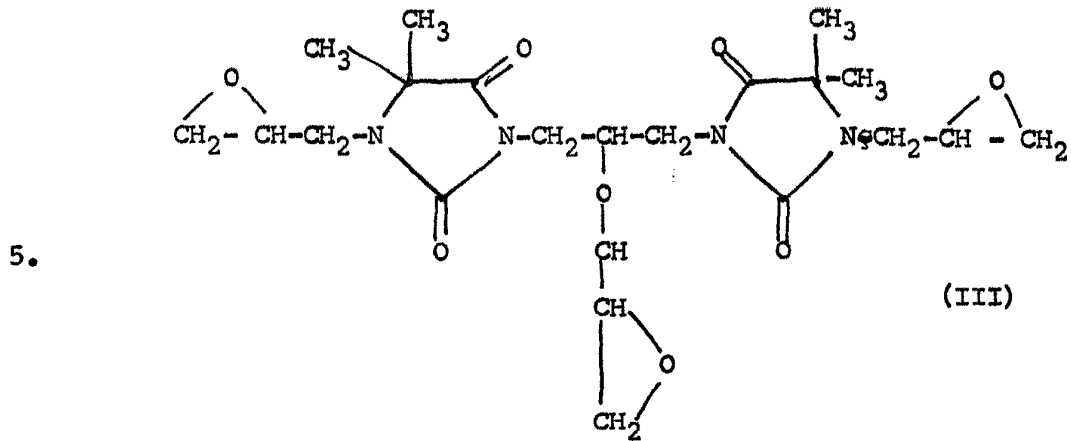
25.

y

- c) eventualmente, con endurecedores C, eventualmente en presencia de aceleradores, en tal relación cuantitativa que por 1 equivalente de

- compuesto de epóxido entren de 0,5 a 1,2 equivalentes de ácido poliésterpolicarboxílico, que 1/10 a 9/10 de estos 0,5 a 1,2 equivalentes corresponden al ácido poliésterpolicarboxílico D y el resto, 9/10 a 1/10, correspondan al ácido poliéstercarboxílico E, y que por 1 equivalente de compuesto de epóxido entren hasta 0,6 equivalentes de endurecedor C, con la condición de que en los casos en que sólo se utilicen compuestos de epóxido difuncionales y ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E difuncionales los grupos de epóxido deben hallarse en exceso y es necesaria la reacción con un endurecedor C.
- 5.
- 10.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en una forma de realización selectiva, por hacerse reaccionar en tal relación cuantitativa los componentes de la reacción que por 1 equivalente del compuesto de epóxido entren de 0,7 a 1,2, y preferentemente de 0,9 a 1,1, equivalentes de ácido poliésterpolicarboxílico.
- 15.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la reacción se efectúa preferentemente por 1 a 20 horas, en la fusión y a temperaturas entre 50° y 200° C.
- 20.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse para la reacción como compuestos de epóxido los del grupo del isocianurato de triglicidilo y los compuestos de triglicidilo que contienen uno o varios grupos de hidantoína y/o de dihidrouracilo, en particular el compuesto epoxídico de la fórmula III
- 25.

pey



10. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse para la reacción como ácidos poliésterpolicarboxílicos D y/o E, ácidos poliésterdicarboxílicos.

15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse así mismo para la reacción como ácidos poliésterpolicarboxílicos D y/o E, los de 3 grupos carboxílicos a lo menos.

20. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por formarse en una primera etapa del proceso un aducto a lo menos, portador de grupos epoxídicos, a base de los compuestos de epóxido y los ácidos poliésterpolicarboxílicos D y/o E, empleando de preferencia por 2 equivalentes de los compuestos de epóxido de 0,5 a 1 equivalente de ácido poliésterpolicarboxílico, y en una segunda etapa, reticularse con el resto de los ácidos poliésterpolicarboxílicos y/o agentes endurecedores, eventualmente después de añadir otros compuestos de epóxido.

25.

*Handwritten signature*

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse para la reacción como componentes ácidos poliésterpolicarboxílicos D y/o E de preferencia ácidos poliésterdicarboxílicos y como componentes de epóxido los de 3 grupos epoxídicos por lo menos.

5.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse también para la reacción como componentes ácidos poliésterpolicarboxílicos D y/o E, los de 3 grupos de carboxilo por lo menos, de preferencia ácidos poliéstertricarboxílicos y/o poliéstertetracarboxílicos y como componentes de epóxido de preferencia compuestos de diepóxido.

10.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado por efectuarse la reacción en relación cuantitativa tal que, por 1 equivalente de compuesto de epóxido, entre alrededor de 1 equivalente de ácido poliéstercarboxílico y sin incluir ningún endurecedor C.

15.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado por efectuarse la reacción con un exceso de grupos de epóxido respecto a los grupos  $-CO\cdot OH$  de los ácidos poliésterpolicarboxílicos y por participar un agente endurecedor, de preferencia en la cantidad que sea necesaria para la reacción reticuladora de los grupos de epóxido sobrantes.

20.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse preferentemente para la

25.



reacción como componentes ácidos poliésterpolicarboxílicos D y E ácidos poliésterdicarboxílicos y como componentes de epóxido los de 2 grupos de epóxido.

5. 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por efectuarse opcionalmente la reacción en una sola etapa, con tal relación cuantitativa que por 1 equivalente del compuesto de epóxido entren alrededor de 0,6 a 0,9 equivalentes de ácido poliéstercarboxílico, y por participar al mismo tiempo como agente endurecedor un anhídrido carboxílico, de preferencia en la cantidad que sea necesaria para la reacción reticuladora de los grupos de epóxido sobrantes.

10. 14. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por formarse también opcionalmente en una primera etapa del proceso a lo menos un aducto, portador de grupos epoxídicos, a base de los compuestos de epóxido y los ácidos poliésterpolicarboxílicos D y/o E, empleando de preferencia por 2 equivalentes del compuesto de epóxido de 0,5 a 1 equivalente de ácido poliésterpolicarboxílico, y reticularse en una segunda etapa por reacción con agentes endurecedores usuales.

20. 15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, en una forma de realización, por añadirse, antes de la reacción o durante ella, un agente propulsor para la formación de materias de espuma.

25. 16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia a lo menos de otro ácido poliésterpolicarboxílico alifático



que se diferencia de los ácidos poliésterpolicarboxílicos D y/o E y que ocasiona la aparición de otra, por lo menos, temperatura de fusión de la cristalita (la tercera).

5. 17. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, en otra forma de su realización, por añadirse a la composición reaccional, ante de la reacción o durante ella, agentes de nucleación, de preferencia ftalocianinas y/o ácido alfa-naftoico.

10. 18. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra forma de su realización, por añadirse a la composición reaccional, antes de la reacción o durante ella, materias de relleno, de preferencia materias favorecedoras de la conductibilidad térmica, como aluminio, hollín y grafito.

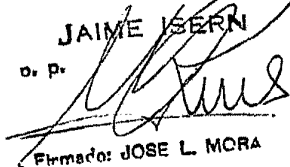
15. 19. Procedimiento para la preparación de resinas de epóxido reticuladas y cristalinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Abril de 1976

P. a.º JAIME IBERN

o. p.



Firmado: JOSE L. MORA

