

276530

P. 22.636.-



276530

8 AGO 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

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

formulada el 16 de Abril de 1962, con el núm. 276.530

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de S.A. ARGUS CHEMICAL N.V., entidad belga, esta-  
blecida en Rue d'Anderlecht 33, Drogenbos, Bélgica, por:

"MEJoras INTRODUCIDAS EN LOS PROCEDIMIENTOS PARA CURAR EL  
POLIEPOXIDO"

Este invento se refiere a un procedimiento para el cu-  
rado de resinas poliepóxido líquidas, y a las resinas obte-  
nidas por este procedimiento, y a una combinación de curado  
que comprende un éster fenólico capaz de curar rápidamente  
5 dichas resinas dando una resina homogénea de buen color.

Las epoxirresinas han encontrado amplia aceptación des-  
de su aparición en la fabricación de revestimientos super-  
ficiales protectores, barnices, esmaltes, composiciones de  
moldeo, adhesivos, películas, fibras, y artículos moldeados.

10 Estas resinas pueden prepararse en forma de líquidos parcial-

276530



mente polimerizados que se llevan fácilmente hasta el gra-  
do deseado de resina acabada sólida mediante adición de un  
agente de curado que es reactivo con los grupos epoxi libres  
del polímero inicial. El agente de curado entra, pues, en la  
5 molécula de resina final, y, en este aspecto, difiere de los  
catalizadores de curado que se emplean con otros tipos de re-  
sinas sintéticas. Por esta razón tiene que emplearse en pro-  
porciones estequiométricas, y en cantidades bastante gran-  
des, en comparación con las cantidades catalíticas.

10 De acuerdo con el presente invento, se ha determinado  
que el curado de resinas poliepóxido puede mejorarse consi-  
derablemente usando un éster de ácido carboxílico de un fe-  
nol. El éster fenólico modifica la acción de curado de los  
agentes de curado del poliepóxido, y puede por sí mismo me-  
15 jorar esta acción de curado particularmente en el caso de sa-  
les de metal polivalente. En presencia de una cantidad insu-  
ficiente del agente de curado para efectuar un curado, el  
éster fenólico mismo puede actuar como agente de curado y  
junto con el mismo efectuar un curado mejor que el agente de  
20 curado solo. Sin embargo, el éster fenólico solo no es un  
agente de curado. Estos ésteres fenólicos, particularmente  
los ésteres no polímeros, pueden modificar la viscosidad ini-  
cial de la resina antes de curar, facilitar el mezclado de  
agentes de curado sólidos con la resina, aminorar la veloci-  
25 dad de curado comunicada por agentes de curado rápido, tal  
como aminas, y modificar las propiedades físicas de la resina  
curada dentro de amplios límites de flexibilidad, resisten-  
cia al impacto y dureza. El éster fenólico es, en general,  
compatible con la epoxirresina en cantidades que llegan has-  
30 ta 200 partes o más por 100 partes de resina, y da resinas

curadas homogéneamente. Cuando la compatibilidad del agente de curado con la resina no es suficientemente buena, el éster fenólico puede mejorar esta compatibilidad. El éster fenólico puede actuar también como agente de curado en ausencia de otro agente de curado y en presencia de un acelerador, tal como una sal metálica. Así, pues, el mejoramiento debido al éster fenólico se evidencia en muchas direcciones.

La composición de agente de curado y éster fenólico, constituye una realización del invento. Esta puede prepararse en forma de una mezcla o solución en las proporciones adecuadas para efectuar el deseado curado o endurecimiento, al mismo tiempo que se comunica la disminución deseada en la viscosidad de la resina durante el curado, y el grado deseado de flexibilidad y resistencia al impacto a la resina curada.

La composición de epoxirresina parcialmente polimerizada y éster fenólico constituye otra realización del invento. El éster fenólico no es un agente de curado, aunque puede reaccionar con la resina en presencia de un agente de curado, y puede añadirse a la resina en la cantidad deseada para modificar la viscosidad, la flexibilidad y la resistencia al impacto, como se ha dicho arriba. La composición en cuestión es estable, y cura cuando se añade un agente de curado en la cantidad deseada.

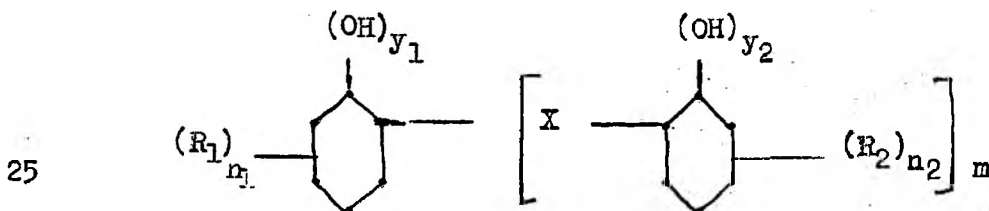
El éster fenólico de acuerdo con el invento es un éster de un fenol que tiene por lo menos un grupo hidroxilo fenólico y de 1 a 30, aproximadamente, átomos de carbono, por grupo hidroxilo fenólico, y de un ácido carboxílico orgánico que tiene de 1 a 24, aproximadamente, átomos de carbono por cada grupo de ácido carboxílico -COO-.

276530

El fenol contiene uno o más grupos hidroxilo fenólico, y puede contener uno o más núcleos fenólicos. Además, el núcleo fenólico puede tener un sustituyente oxo o tio-éter.

5 Los fenoles sustituidos y los fenoles polinucleares, tienen un punto de ebullición elevado, debido a su peso molecular, y, por tanto, pueden ser ventajosos cuando convenga una volatilidad baja. Puede haber uno o una pluralidad de grupos sustituyentes alcohol, arilo y cicloalcohol de uno  
10 o más átomos de carbono. Usualmente, desde el punto de vista de la disponibilidad, los fenoles no tendrán más que unos 18 átomos de carbono en cada grupo alcohol, arilo, cicloalcohol, aliciclideno y alquileo, y un total de no más de 50 átomos de carbono aproximadamente. Los fenoles pueden tener  
15 de uno a cinco radicales sustituyentes por cada núcleo fenol.

Los fenoles policíclicos contienen por lo menos un grupo hidroxilo fenólico, y los anillos pueden estar ligados por grupos tio u oxo-éter, por grupos alquileo, aliciclideno o arilideno. Dichos fenoles pueden denominarse por la fórmula:



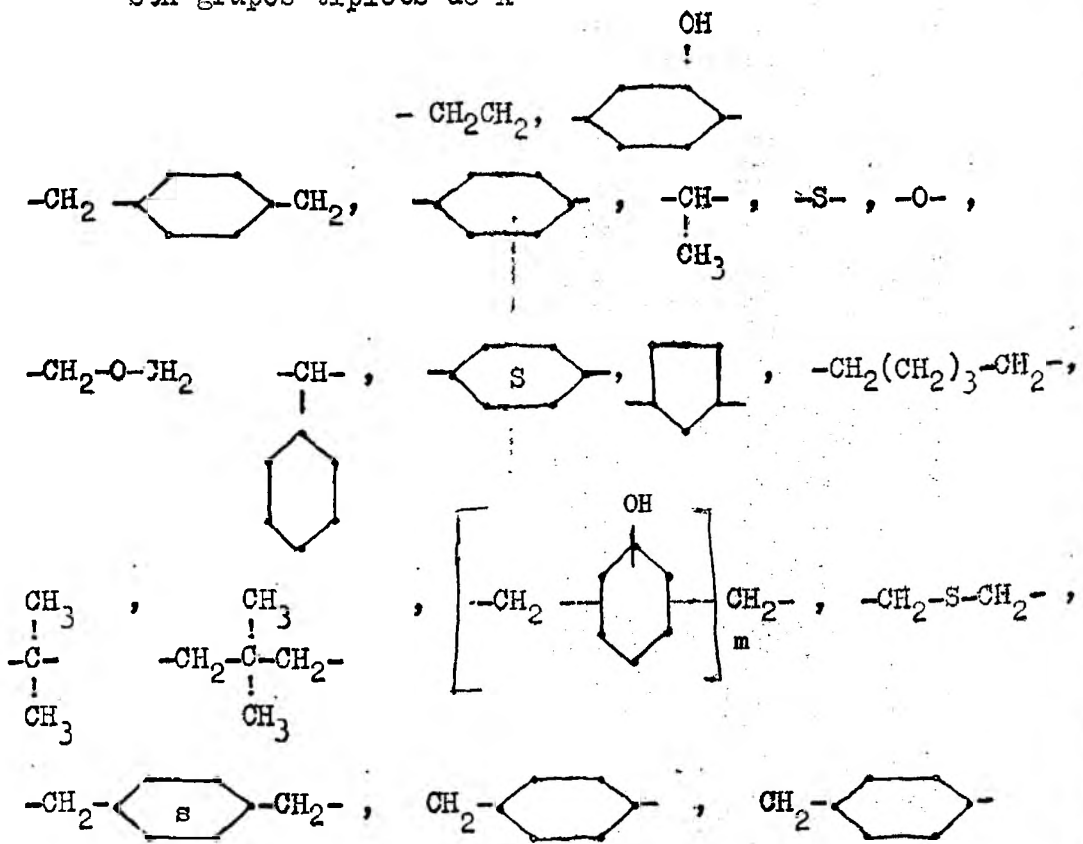
30 donde X es un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo alquileo o aliciclideno o arileno o un grupo mixto alquileo-aliciclideno o alquileo-arilideno, teniendo una cadena normal o ramificada, cuyo número total de átomos de carbono es-



tá comprendido entre 1 y aproximadamente 18,  $y_1$  e  $y_2$  son el número de grupos hidroxilo fenólico OH, y puede ser cero o un entero,  $n_1$  y  $n_2$  son el número de grupos R, m es el número de unidades fenólicas encerradas por el paréntesis cuadrado y es 1 o más. En el caso de fenoles no polímeros, m es desde uno a cinco, aproximadamente, y, en los fenoles polímeros, n usualmente es no mayor de 500, y  $R_1$  y  $R_2$  son grupos hidrógeno, alcohilo, arilo o cicloalcohilo desde 1 a 18 átomos de carbono, aproximadamente, Preferiblemente, los grupos OH están en posición orto y/o para con respecto a X.

La suma de  $y$  y  $n$  en cada anillo no puede exceder, como es natural, de cinco, cuando m es uno, y la suma de  $y_2$  y  $n_2$  no puede exceder de cuatro en los anillos intermedios cuando m es mayor de uno.

Son grupos típicos de X



276530



Los diversos grupos X y R se representan como ejemplos en los siguientes compuestos.

5 Ejemplos de fenoles monovalentes son fenol, o-,m-, y p-cresol, o-,m-, y p-fenilfenol, los o-,m- y p-xilenoles y carve-  
noles, timol, o-,m-, y p-nonilfenol, o-,m-, y p-dodecilfenol y  
o-,m-, y p-octilfenol.

10 Ejemplos de polifenoles son orcinol, floroglucinol, re-  
sorcinol, p-octilresorcinol, p-dodecilresorcinol, hidroquinona,  
p-octadecilcatecol, p-isooctilfloroglucinol, pirogalol, hexa-  
hidrobenceno, p-isohexilcatecol, 2,6-diterc. butilresorcinol,  
2,6-diisopropilfloroglucinol, etilenobis-(2,6-diterc. butilfenol),  
2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, metilenobis-(p-cresol), 4,4'-tio-  
bisfenol, 4,4'-oxobis (3-metil-6-isopropilfenol), 4,4'-tio-bis  
15 (3-metil-6-terc. butilfenol), 2,2'-oxobis-(4-dodecilfenol), 2,2'-  
tiobis(4-metil-6-terc. butilfenol), 2,6-diisooctilresorcinol,  
4,4'-n-butylidenobis-(2-t- butil 5-metilfenol), 4,4'-bencilide-  
nobis (2-t-butyl-5-metilfenol), 2,2'-metilenobis-(4-metil-6-1'-  
metilciclo-hexilfenol), 4,4'-ciclohexilidenobis-(2-t-butylfenol),  
2,6-bis(2-hidroxi-3'-t-butyl-5'-metilbencil)-4-metilfenol, 4-oc-  
20 tilpirogolol y 3,5-literc. butilcatecol.

Puede usarse cualquier ácido orgánico monocarboxílico o  
policarboxílico como componente ácido del éster fenólico, por  
ejemplo, ácidos alifáticos, ácidos aromáticos, ácidos cicloa-  
lifáticos y ácidos heterocíclicos.

25 Una clase preferida de tales ácidos la constituyen los  
ácidos grasos alifáticos que tienen de 2 a 24 átomos de car-  
bono y un grupo ácido carboxílico, por ejemplo, ácido acético,  
ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexoico, ácido esteárico,  
ácido láurico, ácido octoico, ácido 2-etilhexóico, ácido  
30 mirístico, ácido palmítico, ácido oléico, ácido linoléico, y

276530



ácido ricinoléico. Pueden emplearse mezclas de ácidos grasos tal como se derivan de la hidrólisis de aceites grasos que existen en estado natural. Son representativos de ácidos aromáticos: ácido benzoico y ácidos naftoicos, y los ácidos naftoicos y benzoicos alcohol-sustituídos, por ejemplo, ácido metilbenzoico, ácido octil(terc.) benzoico, y ácido metilnaftico. Los ácidos nafténicos son ejemplos de los ácidos cicloalifáticos. El ácido furóico es un ejemplo de un ácido heterocíclico.

Otra clase preferida de ácidos son los epoxiácidos, por ejemplo, ácido epoxiesteárico, ácido epoxiláurico, ácido epoxioléico, y ácidos mixtos epoxidados derivados de aceites y grasas insaturados, por ejemplo, ácidos grasos de aceite de linaza epoxidados, ácidos grasos de aceite de tall epoxidados, ácidos grasos de aceite de soja epoxidados, y ácidos grasos de aceite de semilla de algodón epoxidados. Los ésteres fenólicos de ácidos epoxidados se denominarán en lo que sigue con el nombre de ésteres epoxifenólicos.

Pueden emplearse también ácidos policarboxílicos. Son ejemplos: ácido málico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido succínico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido oxálico, ácido cítrico, y ácido tartárico y ácidos grasos insaturados dimerizados y trimerizados tales como ácido linoléico y ácido linolénico.

Los ésteres de ácidos policarboxílicos y polifenoles y los ésteres de ácidos monocarboxílicos y fenoles polímeros son polímeros. Los ésteres de ácidos dicarboxílicos y difenoles forman polímeros lineales, y los ésteres que incluyen



un fenol o ácido trifuncional o de mayor funcionalidad forman polímeros tridimensionales. Los poliésteres líquidos de estos tipos forman una clase especial, a causa de su naturaleza polímera y se emplean cuando sus propiedades especiales como polímeros son ventajosas.

Los ésteres fenólicos empleados de acuerdo con el invento pueden prepararse por reacción de los correspondientes fenol y ácido, haluro de ácido, anhídrido de ácido, o un éster del ácido, si se desea con ayuda de un catalizador. Estas reacciones son corrientes. Las mezclas de reacción pueden contener fenol libre, ácido libre, o ambos; la presencia de tales componentes en cantidades compatibles con el poliepóxido no disminuye en modo alguno la eficacia del éster fenólico en el invento, y en ciertas circunstancias puede ser incluso ventajosa.

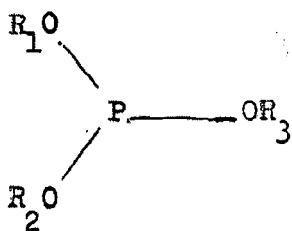
El agente de curado empleado en las composiciones del invento puede ser cualquiera de los conocidos por los expertos de esta técnica como útiles en el curado de poliepóxidos. El agente de curado puede ser un sólido o un líquido compatible con la composición poliepóxido o con el éster fenólico.

Las sales de metal polivalente constituyen una clase de agentes de curado satisfactorios. Estas son las sales de metal bivalente o de mayor valencia de cualquier metal polivalente, p. ej., cinc, aluminio, hierro, manganeso, cobalto, plomo, cadmio, estaño, bario, cromo y cobre y cualquier ácido orgánico. El ácido orgánico puede ser cualquiera de los ácidos que se han enumerado anteriormente al definir el éster fenólico que, en la forma de sal de metal polivalente, es compatible con la resina curada.

La acción de curado de las sales de metal polivalente se mejora considerablemente por los ésteres fenólicos del invento y, de hecho, el éster fenólico actuara por sí mismo como un agente de curado en presencia de una cantidad de la sal de metal polivalente insuficiente para efectuar un curado. Además, el éster fenólico y las sales de metal polivalente juntos mejoran el efecto de curado conseguido por otros agentes de curado, tal como anhídridos.

Son también útiles, en lugar de los ácidos, para formar dichas sales de metal polivalente, los fenoles orgánicos, tal como fenol, cresol, resorcinol, dibutilfenol, t-octilfenol y nonilfenol. Estos forman fenolatos con el metal polivalente. Pueden emplearse también sales con metales polivalentes de ácidos sulfúricos, sulfínicos y sulfónicos orgánicos, y de ácidos fosfónicos, fosfóricos y fosfínicos.

Son útiles como agentes auxiliares de curado en unión de sales de metal polivalente, los fosfitos orgánicos que tienen la fórmula general:



donde los radicales R se seleccionan del grupo constituido por radicales alifáticos, aromáticos, heterocíclicos y cicloalifáticos, saturados e insaturados, sustituidos e insustituidos, que pueden tener hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Son radicales alifáticos típicos: metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, 2-etilhexilo,

276530



butilo terciario, hexilo, octilo, dodecilo, octadecilo, octadecenilo, propenilo y hexenilo. Entre los radicales aromáticos figuran: fenilo, naftilo, bencilo, isooctilfenilo, octilfenilo, metilfenilo, metilnaftilo, 1,3-dimetilfenilo, nonilfenilo, y butilfenilo. Entre los radicales cicloalifáticos están ciclopentilo y ciclhexilo. Entre los radicales heterocíclicos se incluyen furfurilo y tetrahidrofurfurilo.

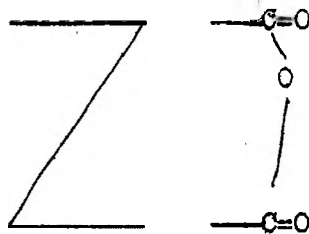
Como ejemplos de fosfitos están: fosfito de trifenilo, fosfito de tribencilo, fosfito de isooctildifenilo, fosfito de di-2-etilhexilfenilo, fosfito de difenil-2-etilhexilo, fosfito de tri-n-butilo, fosfito de tridodecilo, fosfito de 2-etilhexil di (isooctilfenilo), fosfito de tri(isooctilfenilo), fosfito de n-hexildifenilo, fosfito de trinaftilo, fosfito de octadecilbutilfenilo, fosfito de fenilciclopentilisooctilo, fosfito de octadecenildifenilo, fosfito de hexenildifenilo, fosfito de di(decil)fenilo, y fosfito de tritetrahidrofurfurilo.

Cuando se usan combinados un fosfito y una sal de metal polivalente, no se necesita agente de curado adicional. El fosfito puede asumir esta función. Sin embargo, puede emplearse, si se desea.

Las aminas orgánicas forman otra clase bien conocida de agentes de curado. Las aminas dan un curado rápido, y el éster fenólico del invento mejora el mezclado de la amina con la resina al modificar la viscosidad de la mezcla inicial. Las aminas alifáticas, tal como dimetilamina, trimetilamina, trietilamina, 1,3-diaminopropano, hexametenodiamina, dietilnотriamina, trietilenotetramina, octilamina, decilamina, dioctilamina, y dodecilamina, son ejemplos de aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias. Las aminas alifá-

5 ticas tienen preferiblemente entre 1 y 12 átomos de carbono. Son igualmente útiles las aminas aromáticas tales como fenil-enodiamina, di(metilaminometil)fenol, tri(dimetilaminometil)fenol, y dietilanilina.

10 Los anhídridos de ácido constituyen una clase particularmente útil de agentes de curado. Estos compuestos derivan de ácidos monocarboxílicos, o preferiblemente de ácidos policarboxílicos, y poseen, por lo menos, un grupo anhídrido.



20 z representa el residuo de ácido carboxílico, y puede ser un grupo alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, saturado o insaturado. Como ejemplos pueden citarse: anhídrido ftálico, anhídrido maléico, metilanhídrido "Nadico", anhídrido succínico, anhídrido clorosuccínico, anhídrido del ácido 6-etil-4-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico, anhídrido del ácido dodecenilsuccínico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, dianhídrido pirometilico, y análogos. Otros anhídridos que pueden emplearse se encontraran

25 citados en la patente americana número 2.768.153. Los anhídridos se usan normalmente con un catalizador, tal como una amina terciaria o una sal de metal polivalente de un ácido carboxílico orgánico, según se ha indicado arriba.

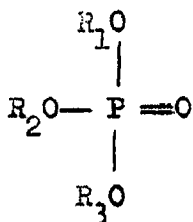
30 Son también útiles los ácidos orgánicos alifáticos, aro-

276530

-8

máticos, cicloalifáticos y heterocíclicos mono y policarbo-  
níclicos, p. ej. los ácidos adípico, sebácico, succínico,  
glutérico, ftálico, oléico, benzóico,, t-butilbenzóico, naf-  
ténico, linoléico dimerizado y ácidos grasos de aceite de  
tall.

Los fosfatos ácidos orgánicos son también agentes de  
curado útiles. Los fosfatos ácidos orgánicos tienen la fór-  
mula general:



donde uno o los dos radicales R son hidrógeno y los res-  
tantes radicales R, son alcoholo o arilo que tienen de 1 a  
18 átomos de carbono. Puede usarse cualquier grupo alcoholo  
o arilo, incluyendo metilo, etilo, butilo, amilo, 2-etil-  
hexilo, laurilo, estearilo, etc.

Pueden emplearse también como agentes de curado ácidos  
sulfónicos orgánicos y haluros de sulfonilo. Estos tienen  
un grupo haluro de sulfonilo o ácido sulfónico, o varios de  
estos grupos, unidos a un radical hidrocarbonado alifático  
aromático o alicíclico, incluyendo, p.ej., los ácidos mono-  
sulfónicos alifáticos, tal como ácido metanosulfónico,  
ácido etanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido 2-metil-  
propano-1-sulfónico, ácido hexanosulfónico, ácido dodecano-  
1-sulfónico y ácido propanosulfónico; los ácidos polisul-  
fónicos alifáticos, tal como ácido metanodisulfónico, ácido  
etano-1,1-disulfónico, ácido 2-metilpropano-1,2-disulfónico,



ácido etano-1,1,2-trisulfónico y ácido metanotrisulfónico; los ácidos monosulfónicos y polisulfónicos aromáticos, tal como ácido bencenosulfónico, ácido o-toluenosulfónico, ácido 2,4-dimetilbencenosulfónico, ácido 2,4,5-trimetilbencenosulfónico, ácido feniletanosulfónico, ácido mesitilenosulfónico, ácido m-cimenosulfónico, ácido p-bencenosulfónico, ácido benceno-1,3,5-trisulfónico, y ácido tolueno-2,4-disulfónico, así como los ácidos monosulfónicos y polisulfónicos alicíclicos, tal como ácido ciclopentanosulfónico y ácido ciclohexanosulfónico. Los correspondientes haluros de sulfonilo incluyen: cloruro de metanosulfonilo, cloruro de etanosulfonilo, bromuro de butano-1-sulfonilo, cloruro de etano 1,2-disulfonilo, cloruro de bencenosulfonilo, bromuro de bencenosulfonilo, cloruro de naftaleno-2-sulfonilo, y cloruro de ciclohexanosulfonilo.

Los polisulfuros orgánicos líquidos son agentes de curado útiles adicionales p.ej., los producidos por la reacción de diclorodietilformal y un polisulfuro alcalino. Estos son polímeros líquidos que se encuentran disponibles en el comercio con el nombre de "Thiokols". Son típicos: Thiokol LP-2, LP-32, LP-3, LP-33 y LP-8.

Otra clase de agentes de curado útiles son las resinas poliamídicas obtenidas por la condensación de ácidos policarboxílicos con poliaminas. Los ácidos dicarboxílicos y las diaminas dan polímeros lineales, y son los preferidos. Pueden citarse como típicos de estos ácidos: ácido adípico, ácido succínico, ácido azelaico, y ácido glutárico, que se condensan con poliaminas, tal como hexametilenodiamina y octametilenodiamina. Los polímeros producidos empleando mezclas de ácidos carboxílicos y aminas así como aminoácidos, tal como

276530



e-caprolactama y ácido e-aminocaproico, son particularmente convenientes. Se encuentran disponibles en el comercio productos de condensación de diaminas y ácidos grasos insaturados dímeros, con el nombre registrado de "Versamid", p.ej. Versamid 100, 115 y 125.

Este invento es aplicable al curado de todos los poliepóxidos que contengan por lo menos 2 grupos epoxi reactivos  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---C} \quad \text{---C} \end{array}$  en su molécula. Los grupos epoxi pueden estar contenidos en cualquier tipo de compuesto orgánico que tenga una estructura alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica, saturada o insaturada, y estos compuestos pueden llevar sustituyentes que sean inertes frente a la unidad epóxido, tal como átomos de cloro u otros radicales. Los poliepóxidos pueden ser monómeros o polímeros.

El poliepóxido debe tener una equivalencia epoxi superior a 1. Esta es una expresión reconocida de una manera general en esta técnica. Los poliepóxidos monómeros simples tienen sus grupos epóxido intactos, y su equivalencia epoxi es en números enteros que representan el número de unidades epoxi por molécula. Los materiales polímeros tienen algunos de los grupos epóxidos que han reaccionado ya, y contienen macromoléculas de peso molecular algo diferente, de manera que los valores de equivalente epoxi pueden estar por encima o por debajo de 2, y tienen valores decimales tal como 1; 5; 1,8; 2,5 y análogos.

Como ejemplos de los poliepóxidos a los que es aplicable el invento están: 1,4-bis(2,3-epoxipropoxi)benceno, 4,4'-bis(2,3-epoxipropoxi)difeniléter, 1,8-bis(2,3-epoxipropoxi) octano, 2,3,5,6-diepoxioctano, 2,3,6,7-diepoxidodecano, 1,4-bis(2,3-epoxipropoxi)ciclohexano, 2,2-bis(epoxiciclohexil)

276530



propano, 1,2-epoxi-4(3,4-epoxi-butil)ciclohexano y 1,3-bis  
(4,5-epoxipentoxi)-5-clorobenceno, los epoxipoliéteres de  
polifenoles, obtenidos por reacción de un polifenol con un  
epóxido que contenga halógeno o una dihalohidrina, tal como los  
5 productos de reacción de resorcinol, catecol, hidroquinona,  
metilresorcinol o fenoles polinucleares, tal como 2,2-bis-  
(4-hidroxifenil)propano (bis-fenol A), 2,2-bis (4-hidroxifenil)butano, 4,4'-dihidroxibenzofenona y 1,5-dihidroxinaftaleno con epóxidos que contienen halógeno tal como 3-cloro-  
10 1,2-epoxibutano, 3-cloro-1,2-epoxioctano, 3-cloro-1,2-epoxioctano, y epiclorhidrina, los ésteres epoxidados de los  
ácidos monocarboxílicos polietilénicamente insaturados, tal  
como aceite de ricino deshidratado, aceite de soja y aceite  
de linaza epoxidados, monoglicéridos de ácidos grasos de  
15 aceite de tung, monoglicéridos de aceite de soja, girasol,  
colza, cañamones, sardina, aceite de semilla de algodón y  
triglicéridos epoxidados tal como trioleato de glicerol epoxidado, los ésteres epoxidados de monoles insaturados y  
ácidos policarboxílicos, tal como, p. ej., adipato de di  
20 (2,3-epoxibutilo), oxalato de di(2,3-epoxibutilo), succinato de di(2,3-epoxihexilo), maleato de di(3,4-epoxibutilo),  
pimelato de di(2,3-epoxioctilo), ftalato de di(2,3-epoxibutilo), tetrahidroftalato de di(2,3-epoxioctilo) ésteres epoxidados de ácidos carboxílicos insaturados y alcoholes insaturados,  
25 tal como 3,4-epoxipentanoato de 2,3-epoxibutilo, 3,4-epoxipentanoato de 3,4-epoxihexilo, ciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metil ciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilo,  
tetrahidrobencato de tetrahidrobencilo epoxidado, 3,4-epoxihexanoato de 3,4-epoxiciclohexilo, 4,5-epoxioctanoato de 3,4-  
30 epoxiciclohexilo, derivados epoxidados de ácidos policarbo-

276530



5 xílicos polietilénicamente insaturados, tal como p.ej. 8,9, 12,13-diepoxieicosanodícatodimetílico, 7,8,11,12-diepoxioc-  
tadecanodícatodibutílico, 10,11-dietil-8,9,12,13-diepoxi-  
eicosanodícatodioctílico, 6,7,10,11-diepoxihexadecanodícatodihexílico, los poliésteres epoxidados obtenidos por epoxi-  
dación del producto de reacción de un polialcohol insaturado  
con un ácido policarboxílico insaturado o grupos anhídrido,  
tal como, p.ej. el poliéster obtenido por reacción de ácido  
8,9,12,13-eicosadienodíico con etileno-glicol, el poliéster  
10 obtenido haciendo reaccionar dietilenoglicol con ácido 2-  
ciclohexeno-1,4-dicarboxílico, los polímeros y copolímeros  
epoxidados de diolefinas, tal como butadieno, copolímeros  
butadieno-acrilonitrilo(cauchos Hycar), copolímeros butadieno  
estireno.

15 Los poliepóxidos se preparan fácilmente de acuerdo con  
las enseñanzas de esta especialidad haciendo reaccionar las  
proporciones convenientes del alcohol o el fenol y la halo-  
hidrina en un medio alcalino, tal como hidróxido sódico o  
potásico, empleando preferiblemente un gran exceso estequió-  
20 métrico de la halohidrina. La reacción se realiza preferible-  
mente a temperatura comprendida entre los límites de 50 y 150°  
C y, después de varias horas de reacción, el producto se lava  
hasta que queda libre de sal y álcali.

25 Los poliepóxidos polimerizados de acuerdo con el invento  
pueden tener, naturalmente sus unidades epoxi en un punto cual-  
quiera de la molécula y el invento no se limita a aquellos en  
los que la unidad epoxi está en el extremo de una cadena, aun-  
que, probablemente, este es el tipo de molécula que se presenta  
con más frecuencia. El grupo anterior incluye no solamente los  
30 compuestos 1,2-epoxi sino también los compuestos epoxi 2,3-



276530



depende del valor epoxi del poliepóxido. Sin embargo, se obtienen buenos curados haciendo reaccionar el poliepóxido con una cantidad tan pequeña como 0,2 equivalentes del agente de curado. Preferiblemente, el agente de curado se usa en una relación de 1 a 1,5 equivalentes por unidad de valor epoxi en la resina.

El agente auxiliar de curado, es decir, el fosfito, empleado con la sal metálica polivalente, se necesita solo en cantidades muy pequeñas, pero, como reacciona también con el poliepóxido, puede usarse en cantidades relativamente grandes, si se desea. Se necesita una cantidad menor de la sal de metal polivalente que de fosfito. Se obtienen resultados excelentes cuando la sal de metal polivalente está presente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 10%, y cuando el fosfito está presente en una cantidad comprendida entre 1% y 125% en peso de la resina. Para cantidades grandes, la dureza de la resina puede disminuir. La cantidad máxima que puede usarse está determinada por las condiciones de curado y por las propiedades físicas que se deseen.

El éster fenólico se añade en una cantidad tal que comunique la modificación deseada al curado, incluyendo cambio de viscosidad de la mezcla de resina, y de la velocidad de curado, y la flexibilidad, dureza y resistencia al impacto deseadas a la resina curada. Estos ésteres fenólicos son en general compatibles con epoxirresinas en cantidades de 200 partes por 100 partes de resina y más, a cuyos niveles, se pueden obtener resinas muy blandas, e incluso líquidas. Empleando cantidades menores, se obtienen resinas sólidas con amplios límites de flexibilidad, dureza y resistencia al impacto. Usualmente, da resultados satisfactorios una cantidad

276530



comprendida entre los límites de 5% y 100% en peso de la resina.

5 El agente de curado y el éster fenólico pueden juntarse antes de añadirlos al poliepóxido, o pueden añadirse por separado.

10 Para facilitar el mezclado con el agente de curado, conviene que el poliepóxido esté en estado líquido. El éster fenólico del invento puede rebajar la viscosidad a un nivel conveniente y hará innecesario el calentamiento, evitando así un curado prematuro. Si se desea, puede añadirse también un disolvente líquido. Los poliepóxidos normalmente sólidos se funden o se disuelven en el éster fenólico y/o en un disolvente adecuado. Tales disolventes son bien conocidos.

15 En muchos casos, conviene emplear una combinación de un poliepóxido sólido o semisólido y un poliepóxido líquido, tal como un glicidilpoliéster normalmente líquido de un polialcohol.

20 La composición poliepóxido puede incluir, si se desea, otros ingredientes, tal como pigmentos, cargas, colorantes, plastificantes, otras resinas y análogos.

25 La temperatura de curado no es crítica y dependerá de la combinación de curado y resina. Algunas combinaciones de éster fenólico son activas a temperatura ambiente, es decir, temperaturas desde 15 a 35°C., y el curado puede efectuarse a estas temperaturas mezclando sencillamente la combinación con el poliepóxido y dejando luego la mezcla en reposo. Aumentando la temperatura puede efectuarse un curado más rápido.

30 Ordinariamente, la temperatura de curado se seleccionará de manera que sea posible un curado completo en un plazo de

276530



una hora, aproximadamente. Se obtienen velocidades de curado entre moderadas y rápidas a temperaturas entre 50 y 110°C., y se consiguen velocidades de curado muy rápidas a temperaturas desde 150 a 200°C. En general, no se necesitan temperaturas superiores a 200°C, pero, si se desea, pueden emplearse. Cuanto más alta sea la temperatura, más rápido es el curado.

En opinión de los inventores, los siguientes Ejemplos representan las mejores realizaciones de su invento.

Ejemplos 1 a 4

Se preparó una resina poliepóxido de tipo glicidil poliéster de la manera siguiente: Se disolvieron aproximadamente 2 moles de 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano en 10 moles de epíclorhidrina y se añadió de 1 a 2% de agua. Luego se puso la mezcla a 80°C, y se añadieron 4 moles de hidróxido sódico sólido en pequeñas porciones a lo largo de un periodo de una hora, aproximadamente. Durante la adición, la temperatura de la mezcla se mantuvo a unos 90-110°C. Después de haber añadido el hidróxido sódico, se separó por destilación el agua formada en la reacción y la mayor parte de la epíclorhidrina. El residuo que quedó se juntó con una cantidad aproximadamente igual de benceno, en peso, y la mezcla se filtró para eliminar la sal. El benceno se separó después, dejando un líquido viscoso que tenía un equivalente epoxi de 1,75 (0,5 por 100 gramos).

El bisfenol epoxidado producido así se mezcló en la proporción de 100 partes con la cantidad de dietilenotriamina y éster fenólico indicada en la Tabla I. Estas composiciones se dejaron curar a temperatura ambiente. Después se anotó el

278530

58



tiempo que era necesario antes de que la resina quedara exenta de pegajosidad, y las características de la resina curada. En la Tabla I se dan los resultados.

TABLA 1

<u>Ejemplo n°</u>	<u>1</u>
Epoxirresina	100
Diétilenotriamina	13.7
Tallato de epoxi Bisfenol A	50
Cleato de fenilo	-
Benzoato de monilfenilo	-
Ftalato de difenilo	-
<u>Curado a temperatura ambiente</u>	
Tiempo para quedar exenta de pegajosidad	20-25 m
Estado de la superficie	seco
Dureza después de 24 horas a temperatura ambiente (X)	B11-14
Compatibilidad cuando se cura 15 min, a 121°C.	comp.
Estado de la superficie cuando se cura 15 min. a 121°C.	seco
Resistencia al impacto después de 1 semana a temperatura ambiente	0,14 l

(X) B= Dureza Barcol Shore D=D



276530

2	3	4
100	100	100
11.5	11.5	11.5
-	-	-
50	-	-
-	50	-
-	-	50
30-35 min	más de 1/2 h	1 hora
seco	seco	seco
D45-61	D78-81	B21-26
D47-62	D80-84	
comp.	comp:	comp.
seco	seco	seco
0,392 kgm.	1,30 kgm	0,392 kgm.



Ejemplos 5 a 16

276530

5 Pueden prepararse composiciones curadas compatibles de diversa dureza, según sean las proporciones de éster fenólico y agente de curado. Esto se demuestra por los datos siguientes, obtenidos en una segunda serie de composiciones que

10 conterían 100 gramos de la resina epoxidada de los Ejemplos 1 a 4, la cantidad de dietilenotriamina y la cantidad de éster fenólico que se indica en la Tabla II. En los datos se muestra el efecto del éster fenólico sobre las propiedades de la mezcla. Los valores de la dureza son de la escala Barcol (valores B) y de la escala del Durómetro Shore D (valores D) y escala A (valores A).

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Control</u>
Epoxirresina	100
Dietilenotriamina	11.0
Tallato de epoxifenilo	-
Tallato de fenilo	-
<u>Resultados</u>	
Tiempo para quedar exenta de pegajosidad a temperatura ambiente	34 min.
Dureza después de 20 horas a temperatura ambiente	B27-38
Dureza después de 5 días a temperatura ambiente	B27-37
Dureza después de 1 hora de curado a 121°C.	-
Flexibilidad plancha de 0,5 mm. curada 24 h. a temp. ambiente y 1 h. a 121°C.	-
Resistencia al impacto después de 1 h. a 121°C.	-

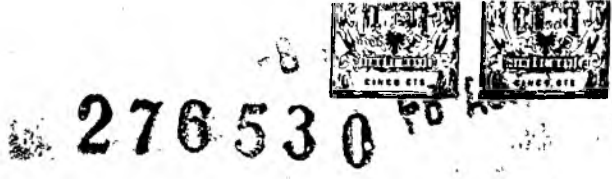


276530

5	6	7	8	9	10
100	100	100	100	100	100
12.5	14.5	17.5	11	13	15
20	50	100	-	-	-
-	-	-	50	50	50
28 min.	31 min.	-	ligeramente pegajosa 2 h. 51 min.	34 min.	26 min.
B17-28	D20-25	A45-50	D20-45	D57-66	D70-75
B18-27	D72-80	A47-72 D65-67	-	-	-
-	-	-	D55-65 D65-70	D69-73 D70-75	D70-75 D72-78
-	-	-	Grietas por doblado de 170 °		
-	-	-	-	0,378 kgn.	0,378 kgn

TABLA II (continuación)

<u>Ejemplo n°</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
Epoxirresina	100	100
Dietilenitriamina	11	14
Tallato de fenilo	100	100
Tallato de epoxifenilo	-	-
<u>Resultados</u>		
Dureza después de 2 días a temperatura ambiente	D0-1 D0-1	D8-20 D8-17
Dureza después de 1 semana a temperatura ambiente	D1-D3 D0-D2	D11-25 D10-22
Dureza después de 2 días a temp ambiente y 24 h. a 65,55°C y 24 h. a 121°C.	D2-9 D2-8	D17-41 D17-41
% de pérdida de peso después de 2 días a temperatura ambiente de post-curado y 24h. a 65,55°C y 24 h. a 121°C.	3,47%	5.36%
% de pérdida de peso después de 2 días a temp. ambiente de post-curado de 24 h. a 65,55°C.	1.09%	1.12%
Dureza.	D2-6 D2-5	D-15-30 D-16-30



13	14	15	16
100	100	100	100
17	11	14	17
100	-	-	-
-	100	100	100
D24-42	DO-1	D6-11	D17-37
D24-41	DO-1	D6-11	D17-36
D23-42	D1-3	D9-15	D18-39
D23-47	DO-2	D8-13	D18-39
D55-65	D10-41	D35-60	D70-72
D50-62	D10-42	D25-62	D73-80
7.07%	2.29%	3.2%	4.04%
1.07%	0.81%	0.68%	0.59%
D25-43	D5-15	D15-34	D22-42
D16-47	D5-10	D14-20	D25-42



Se preparó una serie de composiciones usando la epoxi-  
 rresina de los Ejemplos 1 a 4 con varios ésteres epoxifenol,  
 en comparación con ésteres no fenólicos de los mismos áci-  
 dos, para demostrar la compatibilidad relativa. Todas las  
 composiciones contenían dietilenotriamina como agente de cu-  
 rado. Estas composiciones se curaron a temperatura ambien-  
 te. Los datos se dan en la Tabla III.

TABLA III

Ejemplo N°	17	18	19	20	21
Epoxirresina	100	100	100	100	100
Dietilenotriamina	11	11	11	14	14
Tallato de epoxife- nilo	25	-	-	25	-
Tallato de epoxime- tilo	-	25	-	-	-
Tallato de epoxici- clohexilo	-	-	-	-	25
Tallato de epoxiben- cilo	-	-	25	-	-
Compatibilidad después de curar 24 horas a temperatura ambien- te.	Seca	Aceitosa	Aceitosa	Seca	Aceitosa

Ejemplos 22 a 27

Se preparó un grupo de composiciones usando la epoxi-  
 rresina de los Ejemplos 1 a 4 y un agente de curado anhídrido,  
 el metilanhídrido "Nadic". Estas composiciones contenían 2,5  
 gramos de 2-etilhexoato de cinc y 2,5 gramos de difenilfosfi-  
 to de isooctilo como aceleradores para el anhídrido. Los és-

276530 28 Ago



5

teres fenólicos se emplearon en las cantidades que se indican en la Tabla IV. Todas las composiciones se curaron a 150°C durante 1 hora. Se obtuvieron resinas curadas homogéneas, con propiedades físicas diversas, según la cantidad de éster fenólico.

TABLA IV

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Control</u>
Epoxirresina	100
Metilanhidrido "Nadic" (x)	84
Tallato de fenilo	-
Tallato de epoxifenilo	-
Tallato de epoxibisfenol A	-
2-Etilhexoato de cinc	2.5
Difenilfosfito de isooctilo	2.5
Estado de la superficie	Seca
Dureza	B30-35
Resistencia al impacto	198 kgm.

B= Dureza Barcol a 25° C

D= Dureza Shore D a 25° C

(x) Anhídrido del ácido metilendimetilenotetrahidroftálico.

276530



22	23	24	25	26	27
100	100	100	100	100	100
84	84	84	132	84	108
50	-	-	-	100	50
-	50	-	100	-	-
-	-	50	-	-	-
2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Seca	Seca	Seca	Seca	Seca	Seca
D72-76	B-4-18	B16-22	D62-70	D50-56	D68-73
0,79 kgm.	0,79 kgm.	0,90 kgm.	1,24 kgm.	0,87 kgm.	1,05 kgm.

276530



Ejemplos 28 a 30

5 Se prepararon composiciones, que contenían 100 gramos de la resina epoxidada de los Ejemplos 1 a 4 y 20, 40 y 100 partes de tallato de epoxifenilo. Estas composiciones resultaron indefinidamente estables, incluso a temperaturas elevadas, sin acusar ninguna tendencia al curado.

10 Sobre cada una de estas composiciones se añadió dietilenotriamina. Las resinas curaron después dando un sólido compstible.

Ejemplos 31 a 37

15 Se preparó un grupo de composiciones de éster fenólico-co-agente de curado, usando un agente de curado anhídrido, un catalizador de curado amina, y varios ésteres fenólicos, en las cantidades que se indican en la Tabla V.

20 Estas composiciones, cuando se añadieron a 100 partes de la epoxirresina de los Ejemplos 1 a 4, efectuaron un curado dando una resina homogénea sólida que tenía una dureza correspondiente a la cantidad de agente de curado y ester fenólico añadido, y una buena resistencia al impacto.

Ejemplo Nº	31	32
Anhídrido ftálico	75	-
Anhídrido hexahidroftálico	-	-
Anhídrido dedecenilsuccínico	-	132
Metilanhídrido "Nadic"	-	-
Talato de fenilo	50	-
Benzoato de nonilfenilo	-	-
Talato de epoxifenilo	-	-
Talato de bisfenol A	-	-
Talato de epoxibisfenol A	-	-
Ftalato de difenilo	-	50
Oleato de fenilo	-	-
Bencil dimetilamina	2	5
Diutilanilina	-	-



276530

33	34	35	36	37
-	75	-	-	-
76	-	-	-	-
-	-	132	-	-
-	-	-	84	84
-	-	-	-	-
-	50	-	-	-
-	-	50	-	-
-	-	-	50	-
50	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	50
2	2	5	-	-
-	-	-	5	5



78 A

276530

Ejemplos 38 y 39

Se prepararon varias composiciones de epoxirresina que tenían la siguiente formulación:

5	<u>Ejemplo Nº</u>
	<u>38</u> <u>39</u>
	Epoxirresina de los Ejemplos 1 a 4 100 100
	Ftalato de difenilo 100 -
	Octoato de cinc 5 5
10	Difenilfosfito de isooctilo 5 5

Estas composiciones se curaron dando resinas homogéneas a 150° C durante 1 hora, y luego se determinó la dureza Shore D. El ejemplo 38 dió una dureza Shore D de 75 a 80, y el ejemplo 39 dió una dureza Shore D de 25 a 40. Esto muestra el efecto del ftalato de difenilo sobre el curado de la epoxirresina. Aumenta considerablemente la dureza de la composición, demostrando que actúa como agente de curado en presencia del octoato de cinc y difenilfosfito de isooctilo, que, en este caso, sirven como aceleradores.

20 Ejemplos 40 y 41

Se prepararon composiciones, que contenían 100 gramos de la resina epoxidada de los Ejemplos 1 a 4, y se añadió sobre cada una de estas composiciones la cantidad de dietil-enotriamina y éster fenólico que se indica en la Tabla VII. Después se curaron las resinas a temperatura ambiente dando un sólido de la dureza indicada. Los valores de dureza son los de la escala Barcol (valores B) y de la escala del Durómetro Shore D (valores D). Es evidente el mejoramiento con respecto al control.

30



Ejemplo N°

Control

Epoxyresina

100

Dietilenotriamina

11.5

Ester difenílico de ácido linoléico  
dimerizado.

-

Ester trifenílico de ácido linoléico  
trimerizado

-

Resultados

Tiempo para quedar libre de pegajosi-  
dad a temperatura ambiente después  
de adición de dietilenotriamina.

26 min.

Estado de la superficie

Seca

Dureza después de 24 horas a temp. am-  
biente

B37-40  
B39-43

Dureza después de una semana a temp.  
ambiente.

B36-39  
B36-40

Resistencia al impacto después de una  
semana a temp. ambiente.

0.52 kgm.

B= Dureza Barcol  
D= Dureza Shore D

-8



276530

40

41

100

100

11.5

11.5

100

-

-

100

3 horas

2 horas

Seca

Seca

D17-35

D35-50

D17-35

D35-51

D34-50

D47-61

D34-50

D48-61

1,31 kgm.

1,98 kgm

276530



Las composiciones de resina poliepóxido de acuerdo con el invento, que contienen el éster fenólico, son particularmente ventajosas a causa de que se conservan mucho tiempo en estado líquido, junto con un endurecimiento suficientemente rápido a bajas temperaturas para dar una composición completamente dura. Son útiles en la preparación de composiciones de revestimiento que curan a temperatura ambiente, tal como pinturas y barnices, y son también útiles en la formación de esmaltes y pinturas cocidos al horno. Si se desea estas composiciones pueden incluir otros materiales peliculógenos y disolventes. Los revestimientos pueden dejarse después endurecer a temperatura ambiente, o puede aplicarse el calor, según sea necesario.

Las composiciones poliepóxido son también útiles en la preparación de piezas coladas grandes y lotes que pueden curarse a temperaturas bajas sin liberación de grandes cantidades de calor, y de este modo dan un curado más uniforme que conduce a un producto más fuerte y más duradero. Las composiciones en cuestión son también útiles en la preparación de laminados de acuerdo con métodos bien conocidos, usando como base cualquier material adecuado, tal como vidrio, tela, papel, papel de asbesto, escamas de mica, trozos de algodón, dril, muselina, lona y análogos. Pueden usarse también telas de vidrio tejido al que se ha dado previamente un tratamiento con agentes de aprestado o encolado bien conocidos. En esta aplicación, las hojas de material se impregnan con una mezcla de poliepóxido, agente de curado y/o acelerador, según se desee, y éster fenólico. Puede usarse un disolvente para suplementar al éster fenólico con el fin de obtener una mezcla fluida. El material impregnado se pone junto con otras capas para formar el laminado

278530

18



deseado, y se cura, convenientemente a presión, a la temperatura deseada.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 24 de Abril de 1961, bajo el número 104.852, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- R O T A -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1º.- Mejoras introducidas en los procedimientos para curar un poliepóxido, que tenga una equivalencia epoxi mayor que 1, caracterizadas porque dichos procedimientos comprenden curar dicho poliepóxido en presencia de un ester de un fenol que tenga al menos un grupo hidroxilo fenólico y desde 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono por grupo hidroxilo fenólico y un ácido carboxílico orgánico que tenga desde 1 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono por grupo de ácido carboxílico.

20

2º.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el curado se efectúa en presencia de un anhídrido orgánico.

25

3º.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el curado se efectúa en presencia de una amina orgánica.

4º.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el curado se efectúa en presencia de una sal de metal polivalente.

30

5º.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el cu-

276530



rado se efectúa en presencia de un anhídrido orgánico y una sal de metal polivalente.

6<sup>o</sup>.— Mejoras según el punto 1, según las cuales el ester de fenol es un ester tallato.

5 7<sup>o</sup>.— Mejoras según el punto 1, según las cuales el ester de fenol es un ester de epoxi-fenol.

8<sup>o</sup>.— Mejoras según el punto 7, según las cuales el ester de epoxi-fenol es un ester epoxi-tallato.

9<sup>o</sup>.— Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones para curar poliepóxidos que tengan una equivalencia epoxi mayor que 1, caracterizadas por que dichas composiciones consisten esencialmente en un ester de un fenol que tenga al menos un grupo hidroxilo fenólico y desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono por grupo hidroxilo fenólico, y un ácido carboxílico orgánico que tenga desde 1 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono por grupo de ácido carboxílico, y un agente curado para poliepóxidos, estando presente el ester de fenol y el agente de curado en proporciones para efectuar un curado cuando se mezclan con una resina poliepóxida.

10 10<sup>o</sup>.— Mejoras de acuerdo con el punto 9, según las cuales el agente de curado es un anhídrido orgánico.

11<sup>o</sup>.— Mejoras de acuerdo con el punto 9, según las cuales el agente de curado es una amina orgánica.

12<sup>o</sup>.— Mejoras de acuerdo con el punto 9, según las cuales el agente de curado es una sal de metal polivalente.

13<sup>o</sup>.— Mejoras de acuerdo con el punto 9, según las cuales el ester de fenol es un ester tallato.

14<sup>o</sup>.— Mejoras de acuerdo con el punto 9, según las cuales el ester de fenol es un ester de epoxi-fenol.

15<sup>o</sup>.— Mejoras de acuerdo con el punto 9, según las cuales

276530



el ester de epoxi-fenol es un ester de epoxi-tallato.

16<sup>a</sup>.— Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones de poliepóxido aptas para curar bajo adición de un agente de curado para poliepóxidos, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden un poliepóxido que tiene una equivalencia epoxi mayor que 1 y un ester de un fenol que tiene al menos un grupo hidroxilo fenólico, y desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono por grupo hidroxilo fenólico y un ácido carboxílico orgánico que tiene desde 1 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono por grupo de ácido carboxílico.

17<sup>a</sup>.— Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones de poliepóxido polimerizables, caracterizadas por que dichas composiciones consisten esencialmente en un poliepóxido, que tiene una equivalencia epoxi mayor que 1, un agente de curado para poliepóxidos y un ester de un fenol, que tiene al menos un grupo hidroxilo fenólico, y desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono por grupo hidroxilo fenólico y un ácido carboxílico orgánico, que tiene desde 1 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono por grupo de ácido carboxílico.

18<sup>a</sup>.— Mejoras introducidas en la fabricación de productos resinificados, caracterizadas porque dichos productos consisten esencialmente en el producto de reacción de un poliepóxido, que tiene una equivalencia epoxi mayor que 1, con un agente de curado para poliepóxidos y un ester de un fenol que tiene al menos un grupo hidroxilo fenólico y desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono por grupo hidroxilo fenólico, y un ácido carboxílico orgánico, que tiene desde 1 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono por grupo de ácido carboxílico.

276530



19º.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones de poliepóxido polimerizables, caracterizadas por que dichas composiciones consisten esencialmente en un poliepóxido, que tiene una equivalencia epoxi mayor que 1, una sal de metal polivalente y un ester de un fenol, que tiene al menos un grupo hidroxilo fenólico y desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono por grupo hidroxilo fenólico y un ácido carboxílico orgánico, que tiene desde 1 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono por grupo de ácido carboxílico.

20º.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones de poliepóxido polimerizables, caracterizadas porque dichas composiciones consisten esencialmente en un poliepóxido, que tiene una equivalencia epoxi mayor que 1, una sal de metal polivalente, un fosfito orgánico y un ester de un fenol, que tiene al menos un grupo hidroxilo fenólico y desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono por grupo hidroxilo fenólico, y un ácido carboxílico orgánico, que tiene desde 1 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono por grupo de ácido carboxílico.

21º.- Mejoras introducidas en los procedimientos para curar un poliepóxido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a

27653078



máquina por una sola cara.

Madrid,

-8 AGO 1962

P.A.

Alfredo de Elizaburu  
for P.O. No.