

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el 4 SEI. 1979
 con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11	NUMERO	475.768
21	FECHA DE PRESENTACION	6-12-78

A1

PATENTE DE INVENCION

Fl. 1-11-79

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 27 54 399.3		7-12-77		Rep. Federal Alemana
	P 28 11 914.4		18-3-78		" " "

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08L; C08G; C09D		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS ENDURECIDOS A BASE DE UNA MEZCLA REACTIVA DE POLIMEROS EPOXIDICOS Y POLIMEROS DE ACIDO POLICARBOXILICO"

71	SOLICITANTE (S)	(HOE 77/A009 HCE 78/A003)
	HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT	

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6230 Frankfurt-Main 80, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Kurt Kraft, Gerd Walz y Thaddäus Wirth

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P.- 70.198)
	DCN FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ	

POOR QUALITY

1 La invención se refiere a una mezcla de polímeros reactiva, endurecible, así como a un procedimiento para la preparación de productos endurecidos a partir de esta mezcla.

5 Es sabido que compuestos que contienen un anillo de oxirano, reaccionan con compuestos que contienen grupos carboxilo, con apertura de anillo. Si se utilizan compuestos con más de un anillo de oxirano y más de un grupo carboxilo, la reacción se desarrolla, no obstante con formación de ésteres polímeros, que contienen grupos hidroxilo secundarios. Esta formación de polímeros es conocida desde hace mucho tiempo por el concepto de "resinas epoxídicas que se endurecen por ácidos".

10 Sin embargo, también es sabido que esta formación de polímeros se desarrolla con velocidad suficientemente grande y con evitación de reacciones secundarias indeseadas (por ejemplo formación de éteres) sólo a temperaturas por encima de 140°C. Esto significa una considerable limitación en la utilización del "endurecimiento por ácidos" de resinas epoxídicas. Se ha propuesto ya llevar a reacción ya a temperaturas por debajo de 120°C sistemas que contienen anillos de oxirano con ácidos policarboxílicos especiales, cuya reactividad como endurecedores excede con mucho a la de los conocidos hasta ahora. Aun cuando

15 esta propuesta significa ya un progreso notable, se desea-

20

25

1

1

ba mejorar todavía tales sistemas.

5

Es sabido además hacer reaccionar con endurecimiento ácidos dicarboxílicos halogenados a temperaturas ambientes con aceites epoxidados. Sin embargo este procedimiento tiene el inconveniente de que los ácidos no pueden utilizarse en concentración suficientemente elevada, ya que se separan por cristalización desde el sistema.

10

Así ha sido descrita ya también la reacción de resinas alquídicas con ácidos dicarboxílicos halogenados o con sus anhídridos y la reacción ulterior de los productos obtenidos de esta manera con ésteres epoxidados de ácidos grasos. Este procedimiento sólo se refiere a sistemas solubles en agua, que no obstante necesitan siempre temperaturas elevadas para el endurecimiento.

15

Sistemas de este tipo, que contienen disolventes, que son igualmente conocidos, necesitan para el endurecimiento asimismo temperaturas elevadas. Dado que ambos sistemas contienen un componente halogenado de ácido dicarboxílico, manifiestan también los inconvenientes mencionados anteriormente.

20

Se ha hallado ahora una mezcla de polímeros reactiva, endurecible, a base de A) compuestos epoxídicos y B) unidades de ácido policarboxílico, que se caracteriza porque la mezcla contiene como unidad de ácido carboxílico B)

25

25108

- 1 a) por lo menos un compuesto de la fórmula (I) o (Ia) (véase reivindicación 1ª), en donde
- 5 R^1 significa el radical de por lo menos un producto polimérico de polimerización y/o de condensación, que contiene grupos OH, del grupo de poliésteres, y polímeros ambos con un índice de OH en cada caso de 20 hasta 300, preferentemente 40 hasta 220, y resinas fenólicas con un índice de OH de 100 hasta 800, preferentemente 150 hasta 300,
- 10 R^2 significa el radical de un ácido carboxílico cíclico por lo menos tetrabásico con un grupo COOH que se encuentra en posición orto o peri con respecto al enlace de éster,
- 15 R^5 significa el radical de un ácido carboxílico cíclico por lo menos dibásico con un grupo COOH que se encuentra en posición orto o peri con respecto al enlace de éster, pudiendo tener R^5 también el mismo significado que R^2 , por sí sólo y/o
- 20 b) por lo menos un compuesto de ácido carboxílico cíclico, por lo menos tetrabásico, con dos grupos carboxilo en posición orto o peri o con un grupo anhídrido juntamente con por lo menos uno de los compuestos que contienen grupos OH mencionados en R^1 , o porque
- 25 c) en el caso a) los grupos anhídrido en la fórmula (I) y en el caso b) los grupos anhídrido del compuesto de ácido policarboxílico están reemplazados por lo menos en parte por grupos ácido libre y/o éster.

1 Por "unidades de ácido carboxílico" han de entenderse por consiguiente compuestos que pueden contener grupos carboxilo libre, anhídrido y/o éster, en cada caso solos o en combinación.

5 Como R^2 son adecuados diferentes sistemas. Así, en la fórmula (I) o (Ia) por ejemplo R^2 y R^5 pueden ser iguales o diferentes y significan un radical de anhídridos de las fórmulas (II) hasta (VIII) y (XI) hasta (XV) (véase la reivindicación 4a), estando representado al mismo tiempo parcialmente en estas fórmulas el grupo anhídrido de la fórmula (I) unido al radical R^1 , estando las valencias libres en las fórmulas (II) hasta (VI) ligadas a grupos carboxílicos en posición orto o peri, grupos éster o un grupo anhídrido.

15 R^3 significa un sistema de anillo del grupo de esqueletos de benceno, naftaleno, fenantreno, aminonaftaleno, bicicloocteno, ciclopentano, tetrahidrofurano y

20 R^4 significa un radical hidrocarbonado alifático desde divalente hasta pentavalente con 1 hasta 28, preferentemente 1 hasta 15, especialmente 2 hasta 8, átomos de carbono, que está interrumpido eventualmente por lo menos una vez por puentes de oxígeno, por ejemplo los de la fórmula (XXIV), o por grupos $-HC=CH$ o está sustituido con grupos éster con 1 hasta 6, preferentemente 1 hasta 3, átomos de carbono o con un grupo $COOH$, un radical aromático -

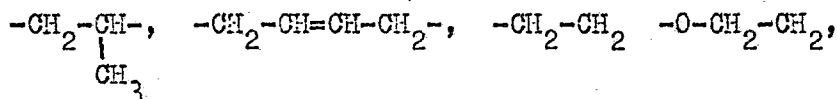
1 con 6 hasta 43 átomos de carbono conforme a las fórmulas
 (XVI) hasta (XXII) (véase la reivindicación 4ª), estando
 sustituidos los radicales aromáticos eventualmente con por
 lo menos un radical R^6 del grupo de alcohol, alcoxi en ca
 5 da caso con 1 hasta 6 átomos de carbono y halógeno, un ra-
 dical piperazino o un radical de la fórmula (XXIII) ó - -
 (XXIV) (véase la reivindicación 4ª), en donde en las fórmu
 las (XX) y (XXI) X tiene el significado conforme a una de
 las fórmulas (XXII) (véase la reivindicación 4ª),

10 r y u significan en cada caso un número entero
 de 1 hasta 8, preferentemente 1 hasta 4,

y significa un número entero de 1 hasta 3 y

z significa 1 ó 2.

15 Radicales R^4 típicos son por ejemplo $-(CH_2)_s-$,
 en donde s es 2 hasta 10, preferentemente 2 hasta 4,



15 $-CH_2-\underset{|}{CH}-CH_2-$, además los de las fórmulas (XXII) (véase la
 reivindicación 4ª).

20 R^5 puede significar, además de los radicales --
 mencionados para R^2 , también el radical de un sistema de
 ácido dicarboxílico o tricarboxílico, por ejemplo de los
 ácidos trimelítico, ftálico, 4-aminoftálico, tetrabromo-
 ftálico, tetracloroftálico, endometilentetrahidroftálico,
 hexacloroendometilen-tetrahidroftálico, naftálico y 4-ami-
 25 nonaftálico.

1 Las mezclas conformes a la invención poseen una
reactividad desusadamente elevada. Ellas hacen posible con
seguir un endurecimiento, es decir la estructuración de
un retículo polímero, a temperaturas relativamente bajas,
5 en muchos casos ya a temperatura ambiente, por ejemplo a
20°C.

Según una forma de realización de la invención
las mezclas conformes a la invención pueden utilizarse
con ventaja en forma de polvo. Sorprendentemente se ha
10 comprobado en tal caso que el manejo de tales mezclas es
especialmente sencillo y favorable para el medio ambiente
en la práctica.

Las unidades de ácido policarboxílico (I) o (Ia)
pueden prepararse mediante reacción de compuestos que con-
15 tienen grupos hidroxilo oligómeros o polímeros con los
bis-anhídridos que tienen una agrupación conforme a una
de las fórmulas (II) hasta (VIII), (XI) y (XIII) hasta (XV).
Bis-anhídridos adecuados -además de los de las fórmulas
(III) hasta (VIII), (XI) y (XIII) hasta (XV)- son por ejem-
20 plo anhídrido de ácido piromelítico, dianhídrido de ácido
benzofenontetracarboxílico, dianhídrido de ácido naftale-
notetracarboxílico, dianhídrido de ácido tetrahidrofura-
notetracarboxílico, anhídrido de ácido ciclopentanotetra-
carboxílico, además los anhídridos según una de las fór-
25 mulas (II) y (IIa), tal como se obtienen mediante reac-

1 ción de anhídrido de ácido trimelítico y/o del compuesto
(IX), de los bis-anhídridos conformes a las fórmulas (II)
hasta (VIII), (XI) y (XIII) hasta (XV) y/o de otros bis-
5 anhídridos oligómeros. Si se desean unidades de ácido car-
boxílico con grupos COOH libre y/o éster, es conveniente
hidrolizar o esterificar por lo menos parcialmente los bis
anhídridos antes o después de su copulación con los com-
puestos R^1 o en el caso b) hasta d) antes o después de su
mezclado con los compuestos R^1 .

10 Por lo general la unidad de ácido carboxílico
(I) ó (Ia) contiene por lo menos dos grupos COOH y por lo
menos un grupo éster, de tal manera que las moléculas uni-
das al radical R^1 estén presentes en forma de un éster par-
cial, preferentemente un semiéster, pudiendo estar pre-
15 sente el grupo éster en lugar de, o juntamente con, un
grupo anhídrido. Tales grupos éster pueden ser radicales
de alcoholes monovalentes, tales como metanol, etanol,
hexanol, octanol, alcohol laurílico, alcohol estearílico
en forma iso o normal. Estos ésteres parciales pueden ser
20 empleados en cada caso por sí solos o en mezcla con otras
unidades de ácido carboxílico. Estos constituyen asimismo
excelentes participantes en la reacción para los compues-
tos epoxídicos. No obstante si los componentes de la mez-
cla se hacen reaccionar entre sí en capa delgada y en pre-
25 sencia de humedad del aire, no se requiere indispensable-

1 mente la presencia de grupos COOH libres. En lugar de ello,
basta también en muchos casos que esté presente el grupo
anhídrido como tal. En tales casos los grupos carboxilo
que están en posición orto con respecto al grupo éster
5 sirven como iniciadores. Son unidos al componente A) me-
diante la reacción con los anillos de oxirano del compo-
nente A) y liberan grupos hidroxilo secundarios, los cua-
les liberan por su parte, mediante reacción con los gru-
pos anhídrido, nuevos grupos carboxilo, que reaccionan con
10 otros anillos de oxirano con apertura de anillo. Así se
desarrolla también aquí una formación de retículo que,
según una forma de realización de la invención, puede rea-
lizarse ya en condiciones suaves, por ejemplo a 20 hasta
80°C.

15 Si se utiliza la mezcla conforme al caso b), se
prepara por lo general primeramente una mezcla estable a
base del componente epóxido A) y del componente que con-
tiene grupos OH, a la que se añaden poco antes del trata-
miento los anhídridos de ácidos de las fórmulas (II) has-
20 ta (VIII) y (XI) hasta (XV) que actúan como endurecedores,
o sus derivados reactivos.

Además es posible que la mezcla conforme a la
invención, además de la unidad de ácido carboxílico B)
contenga adicionalmente por lo menos un anhídrido de áci-
do, no unido a una cadena de polímero o de condensación,

25

25108

1 de un ácido policarboxílico con la agrupación conforme a
las fórmulas (II) hasta (IX), (XI) y (XIII) hasta (XV) y/o
anhídrido de ácido trimelítico. Otros anhídridos de ácidos,
libres, son por ejemplo los de los ácidos enumerados en
5 R⁵, además los de ácido tetrahydrofuranotetracarboxílico,
ácido benzofuranotetracarboxílico, ácido benzofuranohexa-
carboxílico. Preferentemente se emplean los de ácidos ha-
logenados juntamente con otros ácidos no halogenados. Tam-
bién estos anhídridos adicionales pueden estar esterifica-
10 dos por lo menos en parte o hidrolizados con la formación
de grupos carboxilo libres. También en este caso las mez-
clas pueden endurecerse para formar películas con propie-
dades excelentes ya en condiciones suaves, por ejemplo a
15 temperatura ambiente, o para mezclas en forma de polvo
por ejemplo también a 80°C. Eventualmente también estos
anhídridos adicionales pueden estar presentes en forma de
sus ésteres parciales. La formación de ésteres puede efec-
tuarse con el componente B) o ya antes de su preparación
con el anhídrido o con los grupos COOH libres.

20 La proporción de los anhídridos VI oligómeros,
referida a la cantidad total de los anhídridos de ácidos,
asciende convenientemente a 0,1 hasta 99,8, preferente-
mente a 30 hasta 70% en peso.

25 Si los anhídridos de ácidos contienen también
anhídrido de ácido trimelítico, su proporción, referida

1 a la cantidad total, asciende a 0,1 hasta 30, preferente-
mente a 5 hasta 20% en peso.

5 El concepto "productos polímeros de polimeriza-
ción y/o condensación" relativo a R^1 abarca también los
oligómeros. Los poliésteres que forman el radical R^1 del
componente B) pueden prepararse de manera conocida en sí
a partir de conocidos ácidos policarboxílicos, tales como
ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, áci-
dos halogenoftálicos, tales como ácido tetracloroftálico
10 o ácido tetrabromoftálico, ácido adípico, ácido sebácico,
ácido fumárico, ácido maleico, ácido endometilentetrahidro-
ftálico y sus derivados hexaclorados, ácido trimelítico,
eventualmente junto con ácidos monocarboxílicos, tales co-
mo ácido benzoico, ácido butilbenzoico, ácido laurico,
15 ácido isononanoico, ácidos grasos de aceites que se presen-
tan en la naturaleza o de mezclas o de anhídridos de los
ácidos mencionados, si éstos existen.

Componentes alcohólicos adecuados de estos poli-
ésteres son, por ejemplo, alcoholes polivalentes, tales
20 como etilenglicol, los propanodíoles, butanodíoles, penta-
nodíoles, tales como neopentilglicol, hexanodíoles, die-
tilenglicol, ciclohexanodimetanol, trimetilpentanodiol,
trimetiloletano, o trimetilolpropano, glicerina, penta-
eritrita, dipentaeritrita, ésteres de ácido bis-hidroxi-
25 tilisoftálico o bis-hidroxietereftálico, isocianurato

1 de tris-hidroxi-etilo, eventualmente junto con alcoholes
monovalentes, tales como butanol, octanol, alcohol laurílico,
alcohol linoleílico, fenoles etoxilados o propoxilados
o similares, en cada caso individualmente o en mezcla.

5 Los poliésteres de los componentes B) pueden
formarse también mediante degradación química, por lo me-
nos parcial, de poliésteres de alto peso molecular de na-
turaleza aromática, tales como poliésteres de etilengli-
col de ácido tereftálico o poliésteres de butanodiol de
10 ácido tereftálico, poliésteres de etilenglicol o de hexan-
diol de ácido isoftálico, con acción de alcoholes monova-
lentes y/o polivalentes, ésteres, ácidos dicarboxílicos o
similares. En caso de haberse efectuado la reacción por
ejemplo con alcoholes monovalentes, éstos pueden ser he-
chos reaccionar en déficit.

15 Las resinas de condensación - también en forma de
poliésteres - incluyen también las que tienen por lo menos
uno de los siguientes grupos éster, amida, imida, éter,
tioéter, sulfona, amina, etc. Los grupos hidroxilo del
20 radical R^1 pueden ser también fenólicos, pero preferente-
mente alcohólicos. Como compuestos que contienen grupos
hidroxilo, que forman el radical R^1 , entran en considera-
ción por ejemplo resinas de polimerización en forma de po-
li(alcohol vinílico), copolímeros a base de acetato de vi-
25 nilo con monómeros insaturados, tales como estireno y/o és-

1 teres de ácido acrílico, estando saponificados estos copo-
límeros por lo menos parcialmente, por ejemplo para formar
unidades de alcohol vinílico; y productos de polimeriza-
ción, que se preparan de manera conocida mediante homopo-
5 limerización o copolimerización de acrilatos o metacri-
latos o maleatos de hidroxialcohol con monómeros olefínica-
mente insaturados, por ejemplo estireno, α -metilestireno,
viniltolueno, ésteres alcohólicos de ácido acrílico, com-
puestos alílicos, ciclopentadieno y sus derivados.

10 Resinas fenólicas adecuadas son, por ejemplo,
las que tienen grupos hidroximetilo y/o hidroxietilo li-
bres, tales como resoles. Componentes fenólicos adecuados
son fenoles monovalentes o polivalentes, mononucleares o
polinucleares, tales como fenol, los diferentes cresoles,
15 xilenoles con dos átomos de hidrógeno en posición orto
y/o para con respecto al grupo hidroxilo, meta-xilenol,
butilfenoles, naftol, resorcina, difenilolmetano, difeni-
lolpropano, además alcohilfenoles. Como tales se utilizan
alcohilfenoles di- o trifuncionales frente a formaldehido,
20 especialmente orto- o para-alcohilfenoles con cadenas rec-
tas o ramificadas o radicales alcohol o aralcoholo cícli-
cos, cuyo grupo alcohol tiene 1 hasta 20 átomos de carbo-
no, tales como para-isopropilo, para-ter-butilo, para-iso-
-octilo, para-iso-nonilo, para-iso-dodecilo, orto-sec-butí-
25 lo, orto-isononilo, orto-iso-dodecilo, para-ciclohexilo,

25108

1 así como 3,5-di-isopropilfenol y 3,5-di-isobutilfenol. To-
dos los alcohilfenoles pueden contener también cantidades
secundarias de fenoles alcohilados en mayor grado. Sin em-
bargo, se utilizan preferentemente los compuestos "iso"
5 de los radicales mencionados anteriormente, y además ter-
-butilfenoles. Son preferidos, no obstante, fenoles con
por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos, por ejem-
plo fenol o resorcina.

10 Como aldehidos pueden emplearse por ejemplo for-
maldehido en solución acuosa, como paraformaldehido o en
forma de otras sustancias que desprenden formaldehido, ta-
les como trioxano, acetaldehido, por ejemplo en forma de
sustancias que desprenden acetaldehido, aldehidos superio-
res, tales como propionaldehido, butiraldehido, isobuti-
15 raldehido, y benzaldehido.

Resoles adecuados son aquéllos en los que en la
condensación la proporción molar fenol a formaldehido es de
1:(0,9 hasta 1,8), preferentemente de 1:(0,95 hasta 1,4).

20 Compuestos epoxídicos adecuados, son, por ejem-
plo, poliepóxido-alcanos con un número de átomos de carbo-
no de 4 hasta 20, preferentemente de 4 hasta 12, y un nú-
mero de anillos de oxirano de 2 hasta 6, preferentemente
de 2 hasta 4; además aceites de butadieno epoxidados, sus
productos de alcohilación en C, por ejemplo aceites de
25 isopreno; poliglicidiléteres alifáticos, por ejemplo gli-

1 cidiléteres de polioles tales como etilenglicol, di- y/o
trietilenglicol, 2,2-dimetil-propandiol, propanodiol-1,2
ó -1,3, butanodiol-1,4 ó -1,3, pentanodiol-1,5, hexano-
diol-1,6, además glicerina, trimetilolpropano, ciclohexano-
5 dimetanol, glicidiléteres que contienen grupos siloxano,
ésteres de ácidos grasos epoxidados, por ejemplo aceite
de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado o compues-
tos dímeros y/o trímeros de este tipo; bis-epóxidos alicí-
clicos, por ejemplo dióxido de vinilciclohexeno, de limo-
10 nenodióxido, bis-(epoxi-ciclohexil)-metano o -propano,
dióxido de dicitlopentadieno, bis-(epoxi-ciclopentiléter);
aliléteres y/o ésteres alílicos epoxidados alifáticos y/o
cicloalifáticos, por ejemplo hexahidroftalato de bis-(epo-
xi-propilo), adipato de bis-(epoxi-propilo); pero también
15 poliésteres epoxidados y/o ésteres oligómeros o polímeros
de ácido glicidilacrílico o glicidilmetacrílico y/o sus
copolímeros, por ejemplo con ésteres de ácido acrílico o
metacrílico, ésteres de ácido maleico, etileno, propileno,
butileno, estireno, viniltolueno, α -metilestireno, vi-
20 nilciclohexano; compuestos epoxídicos trimerizados, por
ejemplo isocianurato de triglicidilo, en cada caso indi-
vidualmente o en mezcla. También es posible utilizar como
componente A los epóxidos que se obtienen mediante reac-
ción de las unidades de ácido policarboxílico de la fór-
25 mula (I) con grupos OH o epóxido de epóxidos, con forma-

1 ción de ésteres, que contienen todavía grupos epóxido.

Adicionalmente pueden pasar a usarse también mezclas de los compuestos poliepoxídicos mencionados anteriormente con monoepóxidos. Monoepóxidos adecuados son, 5 por ejemplo, óxidos de olefina, tales como óxido de octileno, butilglicidiléter, alilglicidiléter, fenilglicidiléter, para-butilfenolglicidiléter, cresilglicidiléter, 3-(pentadecil)-fenolglicidiléter, óxido de estirilo, metacrilato de glicidilo, monóxido de ciclohexenvinilo, monóxido de dipenteno, óxido de α -pineno, ésteres glicidílicos de ácidos ter-carboxílicos. 10

Para las mezclas conformes a la invención, también para las que se encuentran en forma de polvo, son 15 adecuados como componente A) también compuestos epoxídicos líquidos, pero hay que tener en cuenta en tal caso que de éstos sólo se hace uso si todavía está presente una mezcla sólida. Así se utilizarán las porciones líquidas del componente A) preferentemente en cantidades secundarias, por ejemplo en una proporción de 10 hasta 40% en 20 peso, referido a la cantidad total de componente A). Por otra parte es también posible que el componente A total o parcialmente líquido sea mezclado con componente B) y a continuación la mezcla sea sometida por ejemplo en una extrusora a una reacción previa de tal manera que el producto extrusionado sea ciertamente sólido pero no esté to- 25

1 avía completamente endurecido.

5 El endurecimiento se efectúa generalmente a tem-
peraturas de 0 hasta 350°C. Entre los compuestos epoxídi-
cos mencionados reaccionan especialmente de manera muy fá-
cil los alifáticos y cicloalifáticos con las unidades de
ácido carboxílico con reticulación y formación de políme-
ros. En muchos casos se obtiene ya una reticulación exce-
lente a temperatura ambiente, por ejemplo a 20°C, incluso
10 sin catalizador. Sin embargo el tiempo de endurecimiento
se acorta extraordinariamente mediante aumento de tempera-
tura por ejemplo a 30 hasta 210, preferentemente a 80
hasta 190°C. En el caso de emplearse mezclas en forma de
polvo para la preparación de productos adecuados se endu-
rece generalmente a 80 hasta 310°C, preferentemente a 100
15 hasta 280°C, especialmente 140 hasta 220°C.

20 Por medio de las mezclas conformes a la inven-
ción se crea por primera vez la posibilidad de endurecer
también sistemas exentos de disolventes, a saber barnices
en polvo con o sin catalizadores a temperaturas de secado
en horno tan bajas, por ejemplo en el margen de 100 hasta
180, preferentemente 130 hasta 160°C, con duración de se-
cado en horno usual, por ejemplo de hasta 30 minutos, que
puede emplearse también un gran número de pigmentos orgá-
nicos, sensibles al calor, sin perjuicio alguno. En caso
25 de adhesivos por fusión la temperatura de endurecimiento

1 puede ser incluso todavía más baja, por ejemplo de 70 hasta
80°C.

5 Debido a la elevada reactividad de los endurece-
dores se obtienen ya recubrimientos excelentes en condicio-
nes de secado por choque, tales como se emplean por ejem-
plo con procedimientos de revestimiento de bobinas o de
latas, por consiguiente a temperaturas de 200 hasta 350°C
y en tiempos extremadamente cortos, por ejemplo durante
10 segundos hasta 3 minutos.

10 Además se ha comprobado que las mezclas confor-
mes a la invención tienen también una buena llamada "re-
sistencia a la cocción excesiva", es decir, que incluso en
caso de sobrecalentamiento local al secar en horno a una
temperatura más elevada que la temperatura normal de secado
15 en horno, son perfectamente estables y no manifiestan nin-
gunos fenómenos de degradación ni de fragilización. Inclu-
so después de considerable prolongación del tiempo de seca-
do en horno requerido no se llega a ninguna disminución de
las buenas propiedades de película.

20 Sorprendentemente se ha manifestado que las mez-
clas conformes a la invención, si están presentes en forma
de polvo, a pesar de su elevada reactividad, aun cuando con-
tengan catalizadores, son estables a temperatura ambiente
o a temperatura ligeramente elevada, por ejemplo hasta de
25 aproximadamente 50°C, durante meses, sin reacción previa

1 digna de mención.

5 Convenientemente la proporción de los grupos carboxilo libres de las unidades de ácido policarboxílico B) al equivalente de grupos epóxido en los compuestos epoxídicos A) es de 1 : 5 hasta 5 : 1, preferentemente de 1 : 1,5 hasta 1 : 0,5. Dentro del margen preferido, por ejemplo en caso de una proporción de 1 : 1, resultan propiedades filmógenas especialmente buenas. Un exceso de grupos COOH puede producir un mejoramiento de la adherencia. Se hace
10 uso de un exceso de grupos epóxido, por ejemplo en caso de sistemas intensamente lipófilos, por ejemplo para imprimadores. La proporción mutua se ajustará por ello según la finalidad de utilización deseada.

15 Por otra parte la proporción de los grupos anhídrido de las unidades de ácido policarboxílico B) a los grupos OH de los compuestos epoxídicos A) puede ser de 20 : 1 hasta 1 : 20, preferentemente de 5 : 1 hasta 1 : 5.

20 Según una forma de realización de la invención, especialmente en el caso de las mezclas en forma de polvo, los grupos COOH del componente B) están presentes en una proporción de 0,1 hasta 20, preferentemente de 2 hasta 10% del equivalente de grupos COOH en forma de una sal metálica o de una sal amónica cuaternaria. La presencia de tales grupos de sal es especialmente interesante si se quieren
25 lograr revestimientos con un efecto de mateado o con otro

1 efecto superficial.

5 Como compuestos que forman sales son adecuados por ejemplo: compuestos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, zinc, aluminio, por ejemplo óxidos, hidróxidos, carbonatos o sales de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como acetatos o similares, además aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, heterociclos que contienen nitrógeno, tales como pirazoles, piperidina, imidazoles, imidazolina o similares. La formación de sal puede efectuarse por ejemplo añadiendo el formador de sal a la mezcla antes de la homogeneización.

15 Según otra forma de realización de la invención la mezcla contiene todavía adicionalmente por lo menos una resina artificial termoendurecible que contiene grupos hidroxilo, por ejemplo resina fenólica y/o resinas amínicas en una proporción de en total hasta 30, preferentemente de 2 hasta 15% en peso del contenido total de sustancia sólida. Por medio de tal adición puede lograrse especialmente, en caso de endurecimiento a temperatura elevada, un considerable aumento de la estabilidad frente a productos químicos y disolventes. Como resinas fenólicas entran en consideración las mencionadas anteriormente.

20 Resinas amínicas adecuadas son resinas de urea y/o de melamina con grupos OH libres, que eventualmente están eterificados parcialmente con alcoholes monovalentes

25

1 con 1 hasta 4 átomos de carbono. La proporción molar melamina : formaldehído en la condensación asciende habitualmente a 1 : 2 hasta 4,5. Como compuestos melamínicos han de preferirse penta- y hexametilolmelamina.

5 Como otras resinas adicionales que contienen grupos OH entran en consideración polímeros, por ejemplo poliésteres con grupos OH libres y/o homopolímeros o copolímeros con grupos OH libres, especialmente para mezclas en forma de polvo. Compuestos que entran en consideración para
10 ellas son los que han sido descritos anteriormente como compuestos que forman el radical R^1 y han sido definidos más detalladamente. El empleo de estas resinas adicionales puede llevar consigo la ventaja de que se mejora el comportamiento de fluidez y eventualmente también, si se desea, la
15 plasticidad de las mezclas y se aumenta el brillo en los revestimientos preparados a base de ellas.

Mediante adición de catalizadores puede aumentarse todavía considerablemente en algunos casos la reactividad de los endurecedores de ácido policarboxílico. Esto repercute de manera especialmente favorable sobre el tiempo necesario de secado en horno, y también sobre la temperatura de secado en horno requerida. Así, por ejemplo, un
20 sistema en forma de polvo que contiene un catalizador puede ser endurecido ya en el espacio de 40 segundos a una temperatura del objeto de 200°C, obteniéndose propiedades de pe-
25

1 lícula tan buenas como en el caso de sistemas usuales en
3 minutos. Con una duración de secado en horno de 30 minu-
tos puede bajarse la temperatura de 140 a 120°C en presen-
cia de un catalizador. En general la proporción del cate-
5 lizador es hasta de 5, preferentemente de 0,01 hasta 0,5%
en peso, referida al contenido de sustancia sólida.

Catalizadores adecuados son por ejemplo cataliza-
dores básicos de naturaleza inorgánica u orgánica tales co-
mo hidróxidos, carbonatos y sales de metales alcalinos,
10 por ejemplo hidróxido de litio, carbonato de potasio, sales
líticas, sódicas o potásicas de ácidos orgánicos e inorgá-
nicos, tales como ácido acético, propiónico, láurico, ben-
zoico, salicílico, bórico, wolfrámico, molibdénico, dife-
nilbórico, además sus compuestos por adición con éteres
15 corona o ligandos similares, así como sales de metales al-
calinos de las unidades de ácido policarboxílico de las
fórmulas (I) y (Ia), compuestos de zinc orgánicos o inorgá-
nicos, tales como acetato de zinc, fosfo wolframato de zinc,
compuestos de estaño, calcio o cadmio tales como óxido de
20 cadmio, dibutiloxoestaño, acetato de trimetilestaño, y/o
bases orgánicas, tales como aminas con grupos alcohol, ci-
cloalcohol, hidroxialcohol y aralcohol, tales como tri-
alcoholaminas, por ejemplo trietilamina, tributilamina, tri-
ciclohexilamina, tribencilamina; amidas de ácidos ter-bási-
25 cos, por ejemplo N,N'-bis-(diethylaminoetil)-oxamida, N-di-

- 1 butilamino-etil-acetanida; bases cíclicas, tales como diazabicyclooctano, diazabicyclononeno o -undeceno; derivados imidazólicos, tales como 3-metil-, 3-fenil- ó 3-ciclohexil-
- 5 -imidazol, imidazolinas, N-alcoholpiperidinas, N,N'-dialcohol-piperazinas, N-alcoholoxazolidina; compuestos orgánicos e inorgánicos de fósforo, por ejemplo fosfito de trifenilo, ácidos fosfóricos, ácidos sulfónicos, tales como ácido para-toluenosulfónico, ácido 1,5-naftalenodisulfónico o trialcohol- o triarilfosfinas, tales como trifenilfosfina;
- 10 N,N'-tetraalcoholaminoalcoholoxamidas, ésteres alcohólicos de ácidos N-dialcoholaminoalcoholoxamídicos; en cada caso individualmente o en mezcla. También son adecuados para la catálisis quelatos de magnesio, de aluminio y de titanio, tal como están descritos por ejemplo en la DT-OS P
- 15 27 23 492.0 como aceptadores de grupos carboxilo.

Además de ello también sales de las bases orgánicas mencionadas anteriormente con ácidos orgánicos, por ejemplo con ácido acético, ácido propiónico, ácido láurico o ácido salicílico, catalizan las reacciones reivindicadas. También pueden pasar a usarse mezclas de catalizadores.

Las mezclas conformes a la invención pueden ser utilizadas para agentes de revestimiento en forma de soluciones en disolventes adecuados o también en forma de polvos. Es posible mediante elección adecuada de polímeros que contienen grupos hidroxilo para la reacción por adición con

1 los bis-anhídridos, especialmente los de las fórmulas (II)
hasta (IX) y (XIX), llegar a compuestos de la fórmula (I)
más o menos líquidos y por consiguiente a sistemas que pue-
den ser tratados con compuestos epoxídicos A) líquidos in-
5 cluso sin adición de disolvente o empleando cantidades muy
pequeñas de disolvente.

Disolventes adecuados para ello son, por ejemplo,
tolueno, xileno, butanol, acetato de etilo, acetato de bu-
tilo, diacetato de etilenglicol, etilenglicolmonoetiléter
10 o etilenglicolmonobutiléter o sus acetatos, etilenglicol-
dimetiléter, dietilenglicoldimetiléter, bencinas que con-
tienen compuestos aromáticos, ciclohexanona, metiletilce-
tona, acetona, isoforona, éster butílico de ácido acetoxi-
glicólico, éster etílico de ácido acetoxiglicólico, en ca-
15 da caso individualmente o en mezcla. En muchos casos es
también posible mezclar estos disolventes en cada caso con
hasta 50% de trementinas minerales que son pobres en com-
puestos aromáticos o están exentos de ellos.

Las mezclas en forma de polvo, conformes a la
20 invención, para fines de recubrimiento tienen por lo gene-
ral un punto de reblandecimiento de 40 hasta 200, preferen-
temente de 55 hasta 125°C (según Durrans) y una temperatura
de transición vítrea de 22 hasta 100, preferentemente 30
hasta 70°C.

25 Las mezclas conformes a la invención son utiliza-

1 bles de forma múltiple a causa de su reactividad, estabili-
dad en almacenamiento y solubilidad elevadas. Son utiliza-
bles en todas partes donde se hace uso de temperaturas de
5 secado en horno por encima de 100°C, por ejemplo en el sec-
tor de los barnizados, tales como imprimación, barnices de
cubrición, barnices de una capa, sistemas de secado por cho-
que para recubrimiento de bobinas para el barnizado de la-
tas de conserva. La invención hace posible su empleo para
sistemas en unión con diluyentes reactivos líquidos, tales
10 como tipos de resinas epoxídicas líquidas, y/o alcoholes
polivalentes y/o hidroxisiliconas, si está garantizado el
carácter de sustancia sólida de la mezcla final.

Con las mezclas conformes a la invención, que
15 tienen una estabilidad excelente frente a rayos UV, pueden
prepararse luego sistemas de recubrimiento no pigmentados,
pigmentados o provistos con otros materiales de carga, por
ejemplo barnices, que se endurecen con suficiente rapidez
y proporcionan revestimientos con propiedades mecánicas ex-
celentes. Como aditivos entran en consideración, además de
20 colorantes y pigmentos, plastificantes, agentes estabiliza-
dores, agentes humectantes, agentes auxiliares de disper-
sión, lubricantes, agentes fluidificadores y catalizadores
en las cantidades usuales. Estas sustancias pueden ser aña-
didas a los componentes individuales y/o a la mezcla total.
25 Los agentes auxiliares de dispersión son añadidos no obstar-

1 te convenientemente antes de la homogeneización.

5 El empleo de colorantes y pigmentos entra en consideración por ejemplo cuando los agentes de recubrimiento conformes a la invención se emplean como pintura de barniz en forma de polvo, por ejemplo como imprimación protectora contra la corrosión, recubrimiento intermedio o pintura de cubrición. En ese caso la proporción de la sustancia sólida en el aglutinante a la cantidad total de pigmento se encuentra ventajosamente en el margen de 1 : 0,1 hasta 1 : 10, preferentemente de 1 : 0,5 hasta 1 : 5.

10 Como colorantes o pigmentos se mencionan por ejemplo: dióxido de titanio, grafito, negro de humo, cromato de zinc, cromato de estroncio, cromato de bario, cromato de plomo, cianamida de plomo, silicocromato de plomo, molidato de calcio, fosfato de manganeso, óxido de zinc, 15 sulfuro de cadmio, óxido de cromo, sulfuro de zinc, amarillo de níquel-titanio, amarillo de cromo-titanio, rojo de óxido de hierro, negro de óxido de hierro, azul ultramar, complejos de ftalocianina, rojo de naftol o similares. 20 En tal caso carece sorprendentemente de importancia que los pigmentos colorantes sean de naturaleza orgánica o inorgánica. Además son adecuados pigmentos metálicos o los que tienen aspecto metálico, tales como aluminio, bronce de aluminio de diferente tonalidad, cobre, bronce de wolfrato, bronce de sulfuro de antimonio y de sulfuro de ar-

25

1 sénico, los cuales entran en consideración para los llama-
dos "barnices metálicos".

5 Materiales de carga adecuados son por ejemplo talco, mica, caolín, greda, polvo fino de cuarzo, polvo fi-
no de amianto, polvo fino de esquisto o pizarra, sulfato de bario, silicatos, fibras de vidrio, fibras orgánicas o si-
milares; agentes contra la sedimentación adecuados son, por ejemplo, ácido silícico finamente dividido, bentonita, si-
licatos coloides o similares.

10 Como agentes fluidificadores son adecuados por ejemplo resinas cetóninas, telómeros que contienen grupos anhídrido, tales como telómeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, ésteres oligómeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico.

15 Los agentes de recubrimiento conformes a la invención pueden aplicarse sobre los substratos más diversos, si éstos resisten las temperaturas de endurecimiento del revestimiento. Substratos adecuados son por ejemplo cerámi-
ca, madera, vidrio, hormigón, materiales sintéticos, prefe-
20 rentemente metales, tal como hierro, zinc, titanio, cobre, aluminio, acero, latón, bronce, magnesio o similares, pu-
diendo los substratos ser hechos más favorables para la ad-
herencia o más resistentes a la corrosión eventualmente tam-
bién mediante tratamiento previo mecánico y/o químico ade-
25 cuado. Sin embargo, los agentes de revestimiento conformes

1 a la invención se adhieren de manera excelente sobre los
más diversos sustratos metálicos sin imprimación inductora
de adherencia ni capa intermedia. La buena adherencia de
5 estos barnizados corresponde a los valores GT 0A hasta GT
LA según las normas de ensayo conformes a DIN 53 151. Ade-
más, estos revestimientos pueden conformarse muy bien, tie-
nen elevada estabilidad frente a la intemperie y estabili-
dad química excelente.

10 Los agentes de recubrimiento conformes a la in-
vención son adecuados para la preparación de revestimientos
protectores contra la corrosión y/o de recubrimientos inter-
medios para los más diversos sectores de aplicación espe-
cialmente como barnizados resistentes y barnizados mates.
Además, son adecuados para el recubrimiento y el revesti-
15 miento de objetos que entran en contacto con medios agre-
sivos, tales como agentes propulsores y disolventes, además
para revestimientos protectores contra influencias atmosfé-
ricas, tales como señalizaciones de carreteras, recubrimien-
tos de aparatos domésticos, máquinas, piezas de vehículos,
20 elementos constructivos para fines electrotécnicos, o sus
elementos, especialmente para conductores eléctricos, así
como para recubrimientos de objetos solicitados térmicamen-
te.

25 A causa de sus propiedades favorables, los agen-
tes de revestimiento conformes a la invención son también

1 extraordinariamente adecuados para el barnizado de una ca-
pa. Según la elección del componente A) las chapas recu-
biertas con agentes de revestimiento conformes a la inven-
ción pueden conformarse posteriormente mediante embutición
5 profunda, escuadrado o canteado, perfilado, repujado o si-
milares sin perjuicio digno de mención de las demás propie-
dades favorables. La capa de revestimiento adherida puede
permanecer inalterada, pero puede servir también como capa
intermedia, por consiguiente como substratos para ulterio-
10 res revestimientos, los cuales pueden constar de nuevo del
mismo material de recubrimiento o de otro usual.

Los revestimientos obtenidos constituyen por
ejemplo películas brillantes con excelente resistencia me-
cánica y química y con buena estabilidad frente a la intem-
15 perie. Por otra parte es posible también preparar, según
se desee, barnices mates con sobresalientes propiedades me-
cánicas y químicas. Para ello, no se requiere, sorprenden-
temente, ninguna proporción elevada de pigmentos y de mate-
riales de carga.

20 Si la mezcla en forma de polvo conforme a la in-
vención se aplica sobre una capa a base de otro material
de recubrimiento, es posible por ejemplo que el barniz de
base consista en un aglutinante no endurecible, por ejemplo
un termoplasto, incluidos monómeros vinílicos, tales como
25 butirato de vinilo o similares, barnices celulósicos, ta-

P-

1 les como los constituidos a base de acetato de celulosa,
acetobutirato de celulosa o similares. La aplicación de la
mezcla en forma de polvo conforme a la invención se efectúa
por lo general solo después del secado físico del barniz
5 de base. Mediante selección adecuada del substrato pueden con
seguirse también barnices de efecto, por ejemplo en lo que
se refiere a la coloración, tales como barnices irisantes,
o los que tienen una superficie perfilada especialmente:

10 Además son adecuadas las mezclas conformes a la
invención en forma sólida para adhesivos o pegamentos de 2
componentes, por ejemplo para adhesivos por fusión altamen-
te reactivos, también para la preparación de sustancias en
capas o estratificadas. En tal caso al emplear mezclas en
15 forma de polvo se suprime la evaporación de los disolventes,
lo que es ventajoso especialmente en el caso de grandes su-
perficie. Las mezclas conformes a la invención son adecua-
das también para adhesivos termoendurecibles líquidos y/o
que contienen disolventes. También son utilizables como
20 aglutinantes para materiales textiles, orgánicos y/o inor-
gánicos. Las mezclas en forma de polvo son utilizables por
ejemplo para material fibroso a base de amianto, vidrio,
lana de escorias y a base de fibras orgánicas suficientemen-
te termoestables. En tal caso la ausencia de disolventes del
sistema favorable para el medio ambiente se hace ventajosa-
mente perceptible. Las mezclas en forma de polvo conformes
25

25108

**POOR
QUALITY**

1 a la invención son fácilmente dosificables y pueden aplicar-
se por ejemplo mediante espolvoreamiento. Las mezclas con-
formes a la invención son adecuadas también para el empleo
para masas de moldeo endurecibles, resinas de colada, masi-
5 llas, sustancias celulares o porosas, tales como materiales
espumados, y como barniz aislante.

En las siguientes normas y ejemplos en cada caso,
si no se indica lo contrario, P significa partes en peso y
% significa porcentajes en peso. La composición de los an-
10 hídridos o de los ácidos, que habían sido obtenidos median-
te hidrólisis a partir de los anhídridos, fue determinada
en cada caso por medio de cromatografía por permeación a
través de gel.

La preparación de los componentes de ácidos B)
15 mediante hidrólisis está resumida en las siguientes tablas
1 y 2. Los ejemplos de las mezclas reactivas pueden verse
en la tabla 3.

Preparación de los ácidos policarboxílicos o de
unidades de ácidos policarboxílicos.

20 A) Compuesto con grupos COOH libres (fórmula (Ia),
véase hoja de fórmulas).

Una mezcla de anhídridos con un índice de acidez
(H₂O/dimetilformamida DMF) de 608, (butanol), de 298, pre-
parada mediante reacción de anhídrido de ácido trimelítico
25 con propanodiol-1,2, que consta de anhídrido de ácido tri-

1 melítico y anhídridos XIV y XV en la proporción cuantitati-
va indicada en la tabla 1 se disuelve en 150 p de acetato
de etilglicol (= monoetiléter de monoéster de etilengli-
col de ácido acético). Después de calentar a 60°C se aña-
5 den, después de la adición de 0,3 p de catalizador, 289 p
de una solución al 70% de un poliéster que contiene grupos
hidroxilo a base de anhídrido de ácido ftálico, ácido isono-
nánico, trimetilpropano y dimetilpropanodiol en acetato
de etilglicol con un índice de OH de 100 (referido a resina
10 sólida).

Después de ello se eleva la temperatura a 100°C.
Después de un tiempo de reacción de una hora se añaden 12
p de agua y la hidrólisis se termina en 4 horas a esta tem-
peratura. El índice de acidez de la mezcla de reacción an-
15 tes y después de la hidrólisis puede verse en la tabla 1.
Esto muestra que la reacción por adición y la hidrólisis
han transcurrido de forma prácticamente completa.

La unidad de ácido policarboxílico B) preparada
de esta manera constituye una solución moderadamente vis-
20 cosa, transparente, de color amarillento, que sin trata-
miento adicional es adecuada para el endurecimiento con
los compuestos epoxídicos descritos. (Contenido de sustan-
cia sólida: 60%).

B) Polianhídrido (fórmula (I))

25 300 P de una solución al 50% de la mezcla de an-

1 hidridos descrita en A) en una mezcla a base de acetato de
etilglicol y metiletiletetona (proporción volumétrica 1 : 1)
son calentadas a 70°C y se mezclan con 211 P de una solu-
5 ción al 60% de un polímero hidroxiacrílico a base de acri-
lato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, éster me-
tílico de ácido metacrílico, metacrilato de butilo y esti-
reno con un índice de OH de 160 (referido a polímero al
10 100%). Después de agitar durante 5 horas a 70°C está comple-
ta la reacción por adición. El índice de acidez final (en
dimetilformamida/H₂O) corresponde a 76,3% (teóricamente
75%) y el índice en butanol corresponde a 52% del índice
de acidez de partida (teóricamente 50%). El producto de
reacción obtenido de esta manera es una solución de polian-
hidrido poco viscosa, de color amarillento claro. Es ade-
15 cuada en esta forma como endurecedor de anhídrido.

C) Acido policarboxílico monómero, no unido a R¹

300 P de una solución al 50% de la mezcla de an-
hidridos descrita en A) en una mezcla de acetato de etil-
glicol y acetato de butilo (7:3) son calentadas a 85°C con
20 adición de 1 P de N-metilpiperidina y 0,5 ml de ácido acé-
tico. Luego se añade gota a gota agua en el espacio de 1
hora. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas a 85
hasta 90°C para completar la hidrólisis. Se obtiene de es-
ta manera una solución de endurecedor transparente, de co-
25 lor amarillento, poco viscosa.

1 D) hasta F)

5 Las unidades de ácido carboxílico D) hasta F) son preparadas análogamente a las unidades A) hasta C). Como componente de bisanhídrido sirve una mezcla, preparada a partir de anhídrido de ácido trimelítico, propanodiol-1,2, trimetilolpropano y glicerina en la proporción molar 4 : 2,15 : 0,05 : 0,2. Los índices de acidez de esta mezcla son de 508 en agua y de 245 en butanol.

10 El poliéster que contiene grupos OH fue preparado a base de anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido maleico, propanodiol y glicerina.

15 G) Mezcla de anhídridos de índice de acidez (en H₂O) 506, índice de acidez (en n-butanol) 287, resina hidroxiacrítica tal como según B) (índice de OH 160) al 60% en acetato de etilglicol, 9,5 P de diazabicyclooctano.

20 La mezcla de partida se hace reaccionar a 75°C hasta el índice de acidez inicial. Después de la adición de 12 P de agua se hidroliza a 100°C, hasta que se haya alcanzado el índice de acidez final. Se obtiene una solución de ácido policarboxílico transparente, de color amarillo claro, moderadamente viscosa, con aproximadamente 77% de sustancia sólida.

25 H) (fórmula (Ia)) mezcla de anhídridos (R⁴ = -CH₂-CH₂-): índice de acidez (en H₂O/dimetilformamida) 523, índice de acidez (en n-butanol) 266. Reacción por adición: durante

- 1 4 horas a 90 hasta 100°C, hidrólisis: durante 8 horas a aproximadamente 100°C.
- 5 I) (fórmula (I)) mezcla de anhídridos ($R^4 = -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$): índice de acidez (en H₂O/dimetilformamida) 436, índice de acidez (en n-butanol) 253, poliacrilato - OH: índice de OH 74, al 40% en metiletilcetona/xileno (1:4). Reacción por adición: durante 2 horas a 80°C, durante 2 horas a 100°C, durante 4 horas a 110°C.
- 10 J) (fórmula (Ia)) mezcla de anhídridos ($R^4 = -\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-CH_2-$): índice de acidez (en H₂O/dimetilformamida) 512, índice de acidez (en n-butanol) 283. Poliéster-OH: índice de OH 105, al 55% en acetato de etilglicol. Reacción por adición: durante 2 horas a 65°C, durante 4 horas a 120°C, hidrólisis: durante 8 horas a 100 hasta 110°C.
- 15 K) (fórmula (I)) mezcla de anhídridos ($R^4 = -\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-CH_2-$): índice de acidez (en H₂O/dimetilformamida) 512, índice de acidez (en n-butanol) 283. Poliacrilato-OH (co-polímero): índice de OH 48, al 50% en xileno acetato de etilglicol (3 : 7). Reacción por adición: durante 12 horas a 50°C, durante 1 hora a 90°C.
- 20

TABLA 1

	A	B	C	D	E	F
<u>Mezclas de anhídridos</u>						
TMSA ^x) %	12,2	12,2	12,2	5,5	5,5	5,5
Bis-anhídrido %	41,2	41,2	41,2	40,3	40,3	40,3
Bis-anhídrido oligó- mero %	46,6	46,6	46,6	54,2	54,2	54,2
Mezclas de anhídridos proporción p	150	300	300	150	150	150
<u>Disolvente</u>	EGA ⁺)	EGA+MEK ¹) (1:1)	EGA+ aceta to de butilo (7:3)	EGA	EGA	MEK
Proporción p	150	300	300	150	150	150
<u>R¹</u>	Poliéster	Co-políme ro-OH	-	Poliéster	OH-poli acri-la- to	-
Proporción p contenido en %	289 70	211 60	- -	272 70	198 60	- -

^x) = TMSA = Anhídrido de ácido trimelítico
⁺) = EGA = Acetato de etilglicol
¹) = MEK = Metiletilcetona

TABLA 1 (Continuación)

	A	B	C	D	E	F
<u>H₂O</u>	-	-	11	12	-	10
<u>Catalizador</u>	Diazobici- clooctano	-	a) N-metilpi- peridina + b) Acido acé- tico	Trietil- amina	Benzoato de litio	Diazobici- clooctano
Proporción p	0,3	-	a) 1+b) 0,5 ml	0,5	0,5	0,5
Indice de acidez inicial en DMF/H ₂ O	245	258	-	216	281	470
en n-Butanol	130	-	291	110	143	241
Indice de acidez final en DMF/H ₂ O	217	197	-	166	211	476
en n-Butanol	210	134	560	161	144	468
Sustancia sólida %	60	65	50,5	~60	~54	~51

TABLA 1 (Continuación)

Nr.	G	H	I	J	K
<u>Mezclas de anhídridos</u>					
TMSA#)	11,4	1,6	6,5	10	10
Bis-anhídrido %	56,1	94,6	48,0	69,3	69,3
Bis-anhídrido oligómero %	32,5	4,1	45,5	20,7	20,7
<u>Mezclas de anhídridos</u>					
Proporción p	150	200	200	200	200
<u>Disolvente</u>	EGA	EGA+Xile- no+MEK (7:2:1)	MEK/ Xileno (1:4)	EGA/Xi- leno (8:2)	EGA/acetato de butilo (6:4)
Proporción p	150	200	200	200	200
<u>R1</u>	Poliacri- lato-OH	Poliéster	Poliacri-la- to-OH	Poliéster	Poliacri- lato-OH
Proporción p	198	192	736	443	1067
Contenido en %	60	65	40	55	50
<u>H₂O</u>	-	14	-	15	-

TABLA 1 (Continuación)

Nr.	G	H	I	J	K
<u>Catalizador</u>	Diazo-biciclo- octano	tris-aceto- nil-aceto- nato de Al	-	N-metil-mor- folina +N-metil- piperidina	Tributil- amina
Proporción p	9,5	0,7	-	0,5+0,5	0,5 + 0,3 *
<u>Indice de acidez inicial</u> en DMF/H ₂ O en n-Butanol	212(H ₂ O) 146	244(H ₂ O) 163	436 253	176(H ₂ O) 119	- -
<u>Indice de acidez final</u> en DMF/H ₂ O en n-Butanol	205(H ₂ O) 200	233(H ₂ O) 227,5	133,5 (H ₂ O) 90	168(H ₂ O) 162	105(H ₂ O) 66,5
Sustancia sólida %	~77	56	-	-	-

* = Acido acético glacial

TABLA 2

Nº	I	M	N
Cantidad empleada	200 g PMDA 2) 890 g de solución de OH-poliéster 1) 0,5 g de Tributilamina	200 g BPDA 3) 603 g de solución de poliéster-OH 1) 14 g de agua 0,5 g de N-metil piperidina 0,3 g de ácido acético	200 g TFDA 4) 990 g de solución de poliéster-OH 1) 14 g de agua 0,5 g de benzoato de litio
Reacción por adición h/°C	11 ^h /100°C	7 ^h /115°C	5 ^h /100°C
Hidrólisis h/°C	-	12 ^h /100°C	6 ^h /100°C
Índice de acidez (H ₂ O) antes de hidrólisis	230,0	198,5	268,0
Índice de acidez en (n-Butanol) antes de hidrólisis	154,0	134,0	181,0

1) Solución de poliéster-OH del ejemplo 7 (índice de OH 105) al 55% en acetato de etilglicol

2) PMDA = Dianhídrido de ácido piromelítico

3) BPDA = Dianhídrido de ácido benzofenontetracarboxílico

4) TFDA = Dianhídrido de ácido tetrahidrofurantetracarboxílico

TABLA 2 (Continuación)

No.	L	M	N
Índice de acidez en (H ₂ O) después de hidrólisis	-	193,0	263,0
Índice de acidez en (n-Butanol) después de hidrólisis	-	187,5	259,5
Sustancia sólida %	~ 63	~ 67	~ 60

TABLA 3

Ejemplo	1 G	2 I	3 F	4 H	5 J
Componente de anhídrido o ácido B	IA ⁺ (H ₂ O) = 203 182,0 g al 55%	IA(H ₂ O) = 133 250 g al 40% Sz(But)=90	IA(H ₂ O)=468 196,0 g al 51%	IA(H ₂ O)=233 222,0 g al 45%	IA(H ₂ O)=168 200,0 g al 50%
Compuestos epoxídicos A	Aceite de linaza epoxidado Indice EP ⁺⁺): 9,0 85,0 g	Aceite de soja epoxidado Indice EP:6,8 56,08	Aceite de polibutadieno epoxidado Indice EP:6,0 100,0 g	Aceite de linaza y de soja epoxidado 2:1 Indice EP:8,3 80,3 g	Dióxido de diciclopentadieno Indice EP: 19,0 25,0 g
Catalizador % (referido a resina sólida)	-	0,2 diazabicyclooctano	Fenil-imidazol	-	0,05 g N-metilpiperidina
Disolvente para la dilución	Acetato de etil glicol/xileno (1:1)	-	-	Acetato de butilo/xileno (2:1)	Xileno

+) Índice de acidez = IA

++) Índice de epóxido = EP

TABLA 3 (Continuación)

Ejemplo	6 K	7 L	8 M	9 M	10 M
Componente de anhídrido o ácido B	IA(H ₂ O) = 105 IA(But) = 66,5 200,0 g al 50%	IA(H ₂ O) = 230 IA(But) = 154 208,3 g al 48%	IA(H ₂ O) = 193 250,0 g al 40%	IA(H ₂ O) = 193 250,0 g al 40%	IA(H ₂ O) = 193 250,0 g al 40%
Compuestos epoxídicos A	bis-éster glicídico de ácido adípico Indice EP: 12,1 24,0 g	Aceite de linaza epoxidado Indice EP: 8,6	Aceite de soja epoxidado Indice EP: 6,6 83,0 g	Aceite de soja epoxidado Indice EP: 6,6 108,0 g (30% de exceso)	Aceite de soja epoxidado Indice EP: 6,6 58,0 g (30% de exceso)
Catalizador % (referido a resina sólida)	0,3 de Ester butílico de ácido N-dibutil-oxamídico	N-metil-morfolina	N,N'-tetra-butiloxamida 0,2	N,N'-tetra-butiloxamida 0,2	N,N'-tetra-butiloxamida 0,2
Disolvente para la dilución	-	Metiletilcetona	Metiletilcetona/xileno (3:1)	Metiletilcetona/xileno (3:1)	Metiletilcetona/xileno (3:1)

TABLA 3 (Continuación)

Ejemplo	11	12	13	14
Componente de anhídrido o ácido B	IA(H ₂ O) = 263 200,0 g al 50%	IA(H ₂ O) = 133 250,0 g al 40%	IA(H ₂ O) = 193 149,0 g al 67%	Resina acrílica-OH 60% en acetato de etilglicol Índice de OH: 160, 167,0 g Componente Bis-anhídrido IA(H ₂ O) = 508 IA(Butilo) = 245 al 50% en acetato de etilglicol 122,0 g
Compuestos R ¹	Dióxido de vinilciclohexeno Índice EP: 20,1 33,0 g	Aceite de soja epoxidado Índice EP: 6,8 56,0 g y 32,0 g Resina melamínica esterificada con metilo, al 50% en mezcla de xileno/cetona (2:1)	Aceite de soja epoxidado Índice EP: 6,6 58,0 g de déficit (30% de déficit isodecil-N,N'-tetrabutilglicídico Índice EP: 6,6	Aceite de linaza epoxidado Índice EP: 9,0 52,0 g
Catalizador	Estearato de litio	-	N,N'-tetrabutioxamida	a) 2-fenil-2-imidazolina + b) Metilacetona
% de contenido (referido a resina sólida)	0,1	-	0,2	a) 2 + b) 8,5

1 Mezclas en forma de polvo

La preparación de los componentes de ácido B) para las mezclas en forma de polvo 15 hasta 20 se deduce de la siguiente tabla 5. Los índices de acidez indicados en ella se refieren en cada caso a resina sólida al 100%.

5

Preparación de las unidades de ácido policarboxílico B)

a) 100 p de la mezcla de anhídridos D) hasta F) se funden a 80°C. En el espacio de una hora se añaden 79,4 p de un poliéster desmenuzado a base de anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido isoftálico, dimetilpropanediol, hexanodiol-1,6 y trimetilolpropano (índice OH 160). Después de ello se añaden gota a gota 6,6 p de agua en el curso de 20 minutos. La mezcla de reacción transparente se mantiene todavía durante otras 4 horas con agitación a 80 hasta 85°C. Después de enfriar se obtiene una resina de color amarillo claro, transparente, frágil, perfectamente pulverizable con un índice de acidez (en DMF/H₂O) de 209, y (en n-butanol) de 203.

10

15

20

b) Se procede tal como en a) pero en lugar del poliéster, se utiliza un polímero hidroxialcoholacrílico a base de acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, éster metílico de ácido metacrílico, metacrilato de butilo y estireno con un índice de OH de 100 (referido a polímero al 100%) en una proporción de 127 p sobre 100 p

25

25108

1 de mezcla de anhídridos. La cantidad de agua añadida as-
ciende a 6,1 p. Se obtiene una resina transparente, perfec-
tamente pulverizable, coloreada ligeramente de amarillo
5 con un índice de acidez (en DMF/H₂O) de 170, (n-butanol)
de 166.

Preparación de las mezclas en forma de polvo

Para el ensayo técnico de barnices, las mezclas
en forma de polvo 15 hasta 20 conformes a la invención,
fueron mezcladas con pigmento de dióxido de titanio usual
10 en el comercio en la proporción 1:1, luego extruídas, moli-
das y filtradas. Los barnices en polvo obtenidos fueron
rociados electrostáticamente sobre chapas fosfatadas y se-
cados al horno en las condiciones de endurecimiento mencio-
nadas en la siguiente tabla 7.

Ejemplos

Las siguientes tablas 4, 6 y 7 ofrecen una pano-
rámica acerca de las mezclas conformes a la invención a ba-
se de las unidades de ácido carboxílico B) o de los anhídri-
dos de ácido policarboxílico y del componente epoxídico A)
20 y eventualmente de otros componentes de resina, así como
acerca de las condiciones de endurecimiento de las mezclas
individuales y acerca de los resultados de ensayo determi-
nados en los productos endurecidos. En la clasificación de
la resistencia al rayado 0 significa = el valor mejor y 5=
25 el valor peor.

1 Las tablas 6 y 7 solamente se refieren a las mezclas en forma de polvo. En ellas el componente de anhídrido B) está designado con a) y b).

Discusión de los resultados

5 Tal como se deduce de las tablas 4, 6 y 7, todas las muestras, indiferentemente de cual sea la composición de los endurecedores individuales o la estructura del componente epoxídico A), manifiestan excelentes propiedades técnicas como barnices y una elevada estabilidad frente a

10 productos químicos.

TABLA 4

Ejemplo	Condiciones de endurecimiento							Ejemplo	Condiciones de endurecimiento							Tiempo de almacenamiento en recipiente	Tiempo de almacenamiento en recipiente
	Temperatura ambiente	30 min	70°C	140°C	30 min	70°C	140°C		Temperatura ambiente	30 min	70°C	140°C	30 min	70°C	140°C		
Ejemplo 1	1	7	1	7	7	7	7	Ejemplo 2	1	7	1	7	7	7	48	60	
Medición después de días																	
Dureza de péndulo según König (s)	94	171	150	176	205			102	150	130	155	170					
Estabilidad frente a xileno (min)	<1	>120	45	>120	>120			<1	30	20	40	45					
Resistencia al rayado	5	1	3	0	0			5,2	2-3	3,5	2	1					
Penetración Erichsen (mm)	9,5	10,2	8,8	9,2	8,5			8,2	8,2	9,0	8,8	7,8					
Brillo según Lanze (60°C)	95	90	89	86	85			96	93	91	89	92					
Ejemplo 3								Ejemplo 4									
Dureza de péndulo según König (s)	94	176	175	207	230												
Estabilidad frente a xileno (min)	5	>120	60	>120	>120												
Resistencia al rayado	5	0	1	0	0												
Penetración Erichsen (mm)	7,5	6,8	8,2	8,5	6,8												
Brillo según Lanze (60°C)	97	96	93	95	89												

4) S-P= Secado hasta ausencia de adhesivo mín.

TABLA 4

Ejemplo 1	Condiciones de endurecimiento					Tiempo de almacenamiento en recipiente		Ejemplo 2	Condi- Tempe- ra an- te
	Temperatu- ra ambien- te	80°C 30 min	140°C 30 min			S-P			
Medición des- pués de días	1	7	1	7	7				1
Dureza de péndulo se- gún König (s)	94	171	150	176	205	100	80		102
Estabilidad frente a xi- leno (min)	<1	>120	45	>120	>120				<1
Resistencia al rayado	5	1	3	0	0				5
Penetración Erichsen (mm)	9,5	10,2	8,8	9,2	8,5				8,2
Brillo según Lange (60°C)	95	90	89	86	85				96
<u>Ejemplo 3</u>								<u>Ejemplo 4</u>	
Dureza de péndulo según König (s)	94	176	175	207	230	24	360		114
Estabilidad frente a xi- leno (min)	5	>120	60	>120	>120				10
Resistencia al rayado	5	0	1	0	0				4
Penetración Erichsen (mm)	7,5	6,8	8,2	8,5	6,8				7,7
Brillo según Lange (60°C)	97	96	93	95	89				89

+) S-P= Secado hasta ausencia de adhesivo min.

TABLA 4

Tiempo de almacenamiento en recipiente	Tiempo de almacenamiento en recipiente S-P	Ejemplo 2	Condiciones de endurecimiento					Tiempo de almacenamiento en recipiente S-P	
			Temperatura ambiente	80°C	140°C	30 min	30 min		
			1	7	1	7	7		
105	100	80	102	150	130	155	170	48	60
20			<1	30	20	40	45		
0			5	2-3	3,5	2	1		
8,5			8,1	8,2	9,0	8,8	7,8		
85			96	93	91	89	92		
		Ejemplo 4							
230	24	360	114	196	195	227	240	12	45
120			10	>120	80	>120	>120		
0			4	0	0	0	0		
6,8			7,7	7,9	8,0	8,3	6,9		
89			89	87	91	93	86		






esivo min.

Tabla 4 (Cont.)

Ejemplo	Condiciones de endurecimiento							Ejemplo	Condiciones de endurecimiento							Tiempo de almacenamiento en S-P recipiente	Tiempo de almacenamiento en S-P recipiente
	Temperatura ambiente	30 min	1	7	1	7	7		Temperatura ambiente	30 min	1	7	1	7	7		
Ejemplo 5	70	130	110	140	155	7	7	Ejemplo 6	30	70	60	85	90	90	140		
Medición descomposición de días	<1	22	28	28	30	<1	7		<1	<1	<1	<1	2				
Dureza de péndulo según König (s)	5	2	3	2	2	5	4		5	4	4	4	3				
Estabilidad frente a xileno (min)	9,5	8,4	6,8	9,1	7,5	10,5	10,7		10,5	10,7	10,2	10,4	9,8				
Resistencia al rayado	93	91	89	92	93	98	102		98	102	96	96	95				
Penetración Trichsen (mm)																	
Brillo según Lange (60°C)																	
Ejemplo 7	75	145	150	186	195	20	45	Ejemplo 8	58	120	110	160	176	48			
Dureza de péndulo según König (s)	<1	>120	35	>120	>120	<1	45		<1	45	30	50	70	120			
Estabilidad frente a xileno (min)	5	2	2	2	1	5	2		5	2	2/3	2	1				
Resistencia al rayado	7,5	7,9	7,3	8,1	6,9	8,0	8,5		8,0	8,5	9,5	9,2	9,2				
Penetración Trichsen (mm)	81	83	79	75	71	91	90		91	90	87	89	85				
Brillo según Lange (60°C)																	

+ Secado hasta ausencia de pegajosidad

TABLA 4 (Cont.)

Ejemplo 5	Condiciones de endurecimiento					Tiempo de +) almacenamiento en S-P recipiente		Ejemplo 6	Condiciones de temperatura ambiente
	Temperatura ambiente 80°C		140°C						
	30 min		30 min						
Medición después de días	1	7	1	7	7				1
Dureza de péndulo según König (s)	70	130	110	140	155	40	35		30
Estabilidad frente a xileno (min)	< 1	22	28	28	30			< 1	< 1
Resistencia al rayado	5	2	3	2	2				5
Penetración Erichsen (mm)	9,5	8,4	8,8	9,1	7,5				10,5
Brillo según Lange (60°C)	93	91	89	92	93				98
<u>Ejemplo 7</u>								<u>Ejemplo 8</u>	
Dureza de péndulo según König (s)	75	145	150	186	195	20	45		58
Estabilidad frente a xileno (min)	< 1	> 120	35	> 120	> 120			< 1	< 1
Resistencia al rayado	5	2	2	2	1			5	5
Penetración Erichsen (mm)	7,5	7,9	7,3	8,1	6,9			8,0	8,0
Brillo según Lange (60°C)	81	83	79	75	71			91	91

+) Secado hasta ausencia de pegajosidad

TABLA 4 (Cont.)

Ejemplo	Tiempo de almacenamiento en S-P recipiente	Tiempo de almacenamiento en S-P recipiente	Condiciones de endurecimiento					Tiempo de almacenamiento en S-P recipiente	
			Temperatura ambiente	30°C	140°C	30 min	30 min		
			1	7	1	7	7		
55	40	35	30	70	60	85	90	90	140
30			<1	<1	<1	<1	2		
2			5	4	4	4	3		
7,5			10,5	10,7	10,2	10,4	9,8		
13			98	102	96	96	95		
			Ejemplo 8						
195	20	45	58	120	110	160	176	48	120
120			<1	45	30	50	70		
1			5	2	2/3	2	1		
6,9			8,0	8,5	9,5	9,2	9,2		
71			91	90	87	89	85		

lad

TABLA 4. (Cont.)

Ejemplo	Condiciones de endurecimiento			Tiempo de almacenamiento en recipiente	Ejemplo	Condiciones de endurecimiento			Tiempo de almacenamiento en recipiente	
	Temperatura ambiente	80°C	140°C			Temperatura ambiente	80°C	140°C		
Ejemplo 9					Ejemplo 10					
Medición después de días	1	7	1	7	7	1	7	1	7	
Dureza de péndulo según König (s)	30	90	50	105	150	70	135	120	165	170
Estabilidad frente a xileno (min)	<1	2	3	5	5	<1	2	4	6	7
Resistencia al rayado	5	4	3	3	3	5	3	3	2	2
Penetración Erichsen (mm)	10,5	10,2	10,7	11,0	9,8	7,0	6,6	6,8	7,0	6,0
Brillo según Lange (60°C)	102	99	94	96	91	83	81	84	87	79
Ejemplo 11					Ejemplo 12					
Dureza de péndulo según König (s)	105	170	150	175	185	70	90	160	195	210
Estabilidad frente a xileno (min)	<1	28	20	45	50	<1	<1	90	120	120
Resistencia al rayado	4	3	2	2	2	5	5	2	1,5	0
Penetración Erichsen (mm)	7,0	7,5	6,8	6,9	7,8	10,1	10,1	6,8	7,0	6,5
Brillo según Lange (60°C)	88	86	85	83	85	98	99	91	89	94

TABLA 4 (Cont.)

Ejemplo 9	Condiciones de endurecimiento					Tiempo de almacena- miento en S-P recipiente		Ejemplo 10	Condicione	
	Temperatu ra ambien te	80°C 30 min	140°C 30 min						Temperatu ra ambien te	
Medición des pués de días	1	7	1	7	7			1	7	
Dureza de péndulo se- gún König (s)	30	90	50	105	150	60	240	70	135	
Estabilidad frente a xi- leno (min)	< 1	2	3	5	5			< 1	2	
Resistencia al rayado	5	4	3	3	3			5	3	
Penetración Erichsen (mm)	10,5	10,2	10,7	11,0	9,8			7,0	6,6	
Brillo según Lange (60°C)	102	99	94	96	91			83	81	
<u>Ejemplo 11</u>								<u>Ejemplo 12</u>		
Dureza de péndulo se- gún König (s)	105	170	150	175	185	16	45	70	90	
Estabilidad frente a xi- leno (min)	< 1	28	20	45	50			< 1	< 1	
Resistencia al rayado	4	3	2	2	2			5	5	
Penetración Erichsen (mm)	7,0	7,5	6,8	6,9	7,8			10,1	10	
Brillo según Lange (60°C)	88	86	85	83	85			98	9	

TABLA 4 (Cont.)

Ejemplo	Tiempo de almacenamiento en recipiente S-P		Condiciones de endurecimiento					Tiempo de almacenamiento en recipiente S-P	
	Temperatura ambiente	80°C	140°C	30 min	30 min				
10	60	240	70	135	120	165	170	55	90
			< 1	2	4	6	7		
			5	3	3	2	2		
			7,0	6,6	6,8	7,0	6,0		
			83	81	84	87	79		
Ejemplo 12	16	45	70	90	160	195	210	36	300
			< 1	< 1	90	120	120		
			5	5	2	1,5	0		
			10,1	10,1	6,8	7,0	6,5		
			98	99	91	89	94		

TABLA 4 (Cont.)

Ejemplo 13	Condiciones de endurecimiento Temperatura ambiente 30 min			Condiciones de endurecimiento 80°C 30 min			Tiempo de almacenamiento en recipiente	Ejemplo 14	Condiciones de endurecimiento Temperatura ambiente 30 min			Condiciones de endurecimiento 140°C 30 min			Tiempo de almacenamiento en recipiente	S - P
	1	7	7	1	7	7			1	7	7	1	7	7		
Medición des- pués de días	1	7	7	1	7	7			1	7	7	1	7	7		
Dureza de pénculo se- gún König (s)	65	120	125	145	163		90	180	70	186	173	218	219	16	75	
Estabilidad frente a xi- leno (min).	<1	<1	2	3	4				16	38	30	85	>120			
Resistencia al rayado	5	4	4	3	3				5	3	1	1,5	0			
Penetración Erichsen (mm)	8,0	8,5	8,1	7,8	8,2				9,0	9,5	8,7	8,3	7,9			
Brillo según Lange (60°C)	92	88	96	98	102				92	88	87	84	81			

TABLA 4 (Cont.)

Ejemplo <u>13</u>	Condiciones de endurecimiento					Tiempo de almacenamiento en recipiente S-P		Ejemplo 14	Condiciones	
	Temperatura ambiente	80°C	140°C	30 min	30 min				Temperatura ambiente	
Medición después de días	1	7	1	7	7			1	7	
Dureza de péndulo según König (s)	65	120	125	145	163	90	180	70	186	
Estabilidad frente a xileno (min).	< 1	< 1	2	3	4			16	38	
Resistencia al rayado	5	4	4	3	3			5	3	
Penetración Erichsen (mm)	8,0	8,5	8,1	7,8	8,2			9,0	9,5	
Brillo según Lange (60°C)	92	88	96	98	102			92	88	

TABLA 4 (Cont.)

Temperatura 40°C 0 min	Tiempo de almacenamiento en recipiente S-P		Ejemplo 14	Condiciones de endurecimiento					Tiempo de almacenamiento en recipiente S - P	
				Temperatura ambiente	80°C 30 min	140°C 30 min				
7				1	7	1	7	7		
5 163	90	180		70	186	173	218	219	16	75
3 4				16	38	30	85	>120		
3 3				5	3	1	1,5	0		
7,8 8,2				9,0	9,5	8,7	8,3	7,9		
98 102				92	88	87	84	81		

TABLA 5

Nº	a)	b)
Mezcla de anhídridos		
Proporción P	100	100
R ¹	Poliéster	Copolímero-OH
Proporción P	79,4	127
H ₂ O T	-	6,1
Índice de acidez final		
en DMF/H ₂ O	209	170
en n-Butanol	203	166

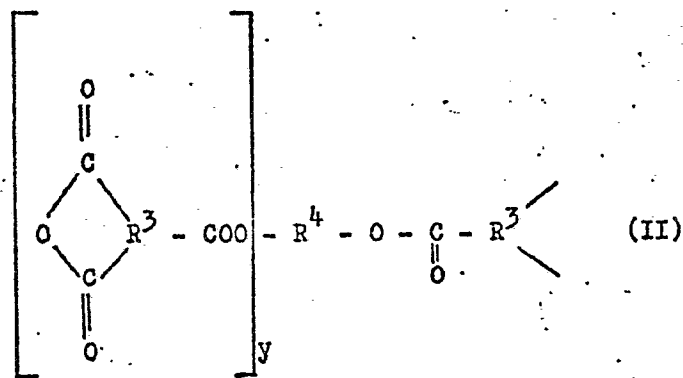
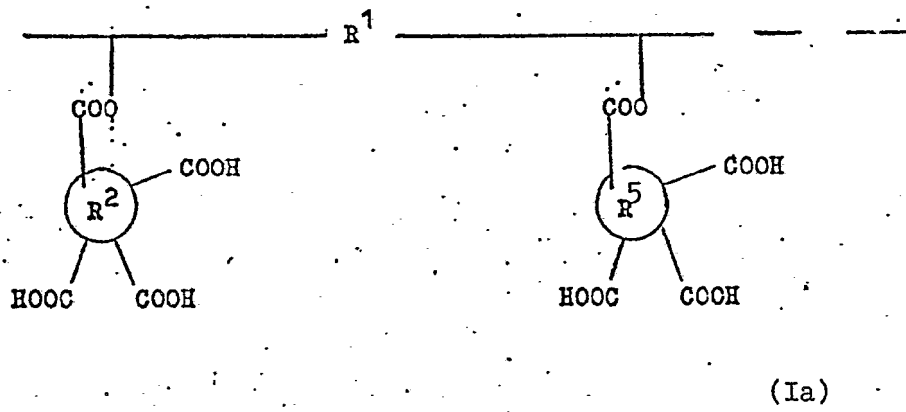
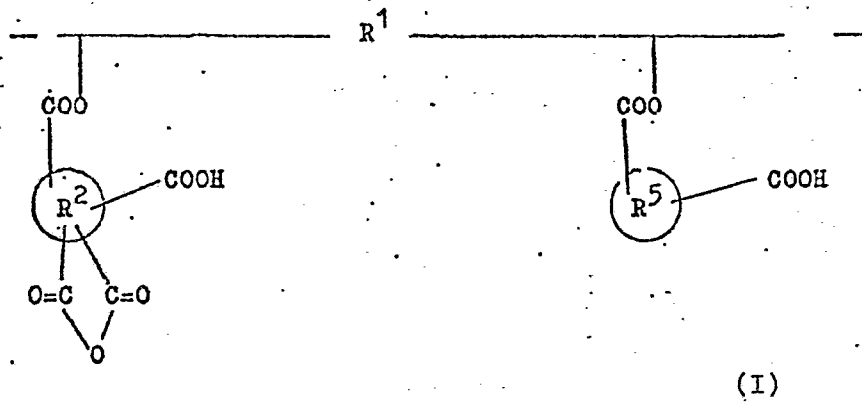
TABLA 6

Ejemplo	15 a)	16 b)	17 b)	18 a)	19 a)	20 b)
Componente anhídrido B	IA(H ₂ O) 209 (Butanol) 203 100 P	IA(H ₂ O) 170 (Butanol) 166 100 P	100 P	100 P	100 P	100 P
Compuesto epoxídico A	I P. de fusión 68°C Índice EP 3,17 Valor EP 0,198 190 P	II Punto de fusión 86°C Índice EP 2,06 Valor EP 0,129 230 P	I 101 P + Cianurato de triglicídilo 10 P	II 265 P + Aceite de li- naza epoxida- do, líquido Índice EP 9,0 5 P	I 117 P + II	II 145 P
Otras resinas	-	-	-	-	Hexametoxi- metilmela- mina Punto de fu- sión 54°C 3 P	Dimetilol- urea Punto de fusión 123°C 7 P

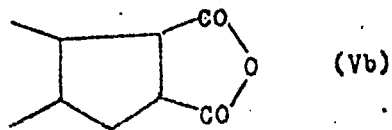
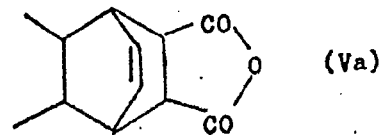
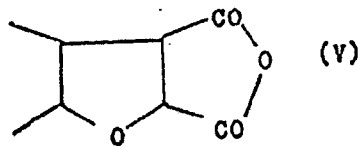
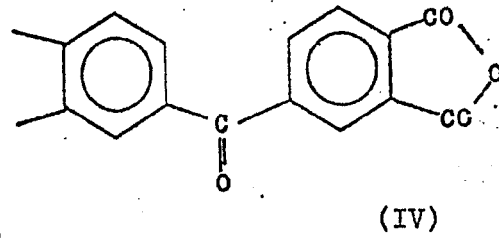
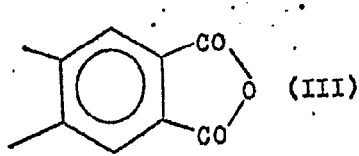
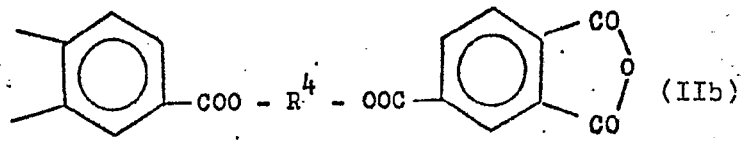
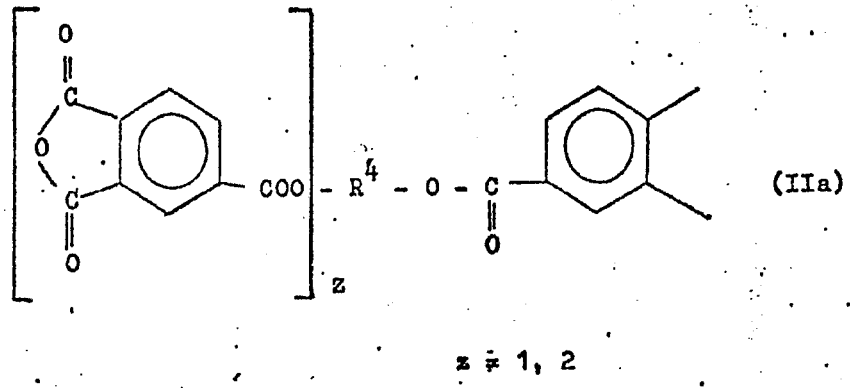
TABLA 7

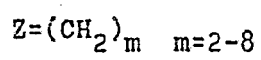
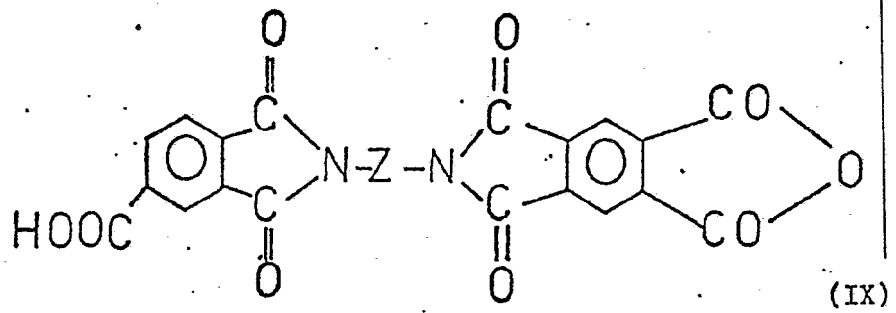
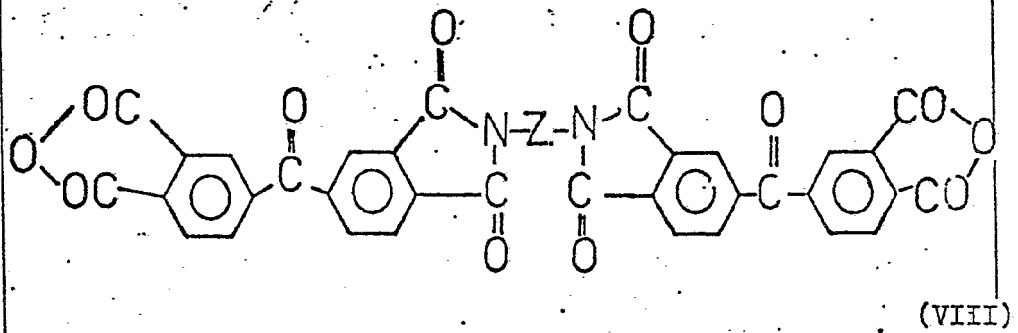
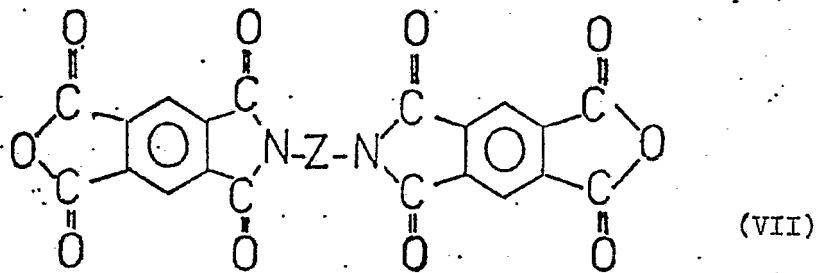
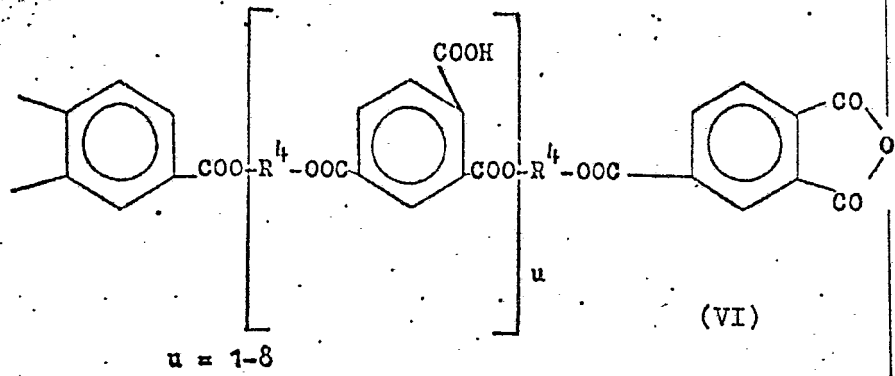
	150 ^o C 30'	280 ^o C 90 s	160 ^o C 30'	295 ^o C 60 s	180 ^o C 20'	270 ^o C 90 s	160 ^o C 30'	280 ^o C 30 s	190 ^o C 30'	310 ^o C 30 s	140 ^o C 30'	260 ^o C 120 s
Ejemplo	15		16	17	18	19	20					
Dureza de péndulo se- gún König (s)	186	193	184	200	205	215	190	203	204	215	224	210
Estabilidad frente a xi- leno (min)	4	10	10	15	>60	>60	20	18	>60	>60	>120	>120
Resistencia al rayado	2	2-3	2	1	0-1	1	1-2	1	0	0	0	0
Penetración por percusión mm/kg	1120	2240	2240	2016	2016	1344	6720	5600	896	672	3584	896
Penetración Erichsen (min)	9,8	9,2	9,2	8,9	9,7	8,4	9,6	9,3	8,3	8,0	9,6	8,9
Brillo según Lange (60 ^o C)	92	90	94	94	89	94	96	92	84	80	84	76

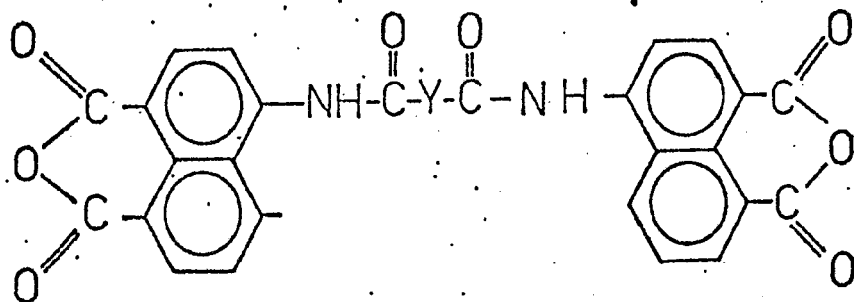
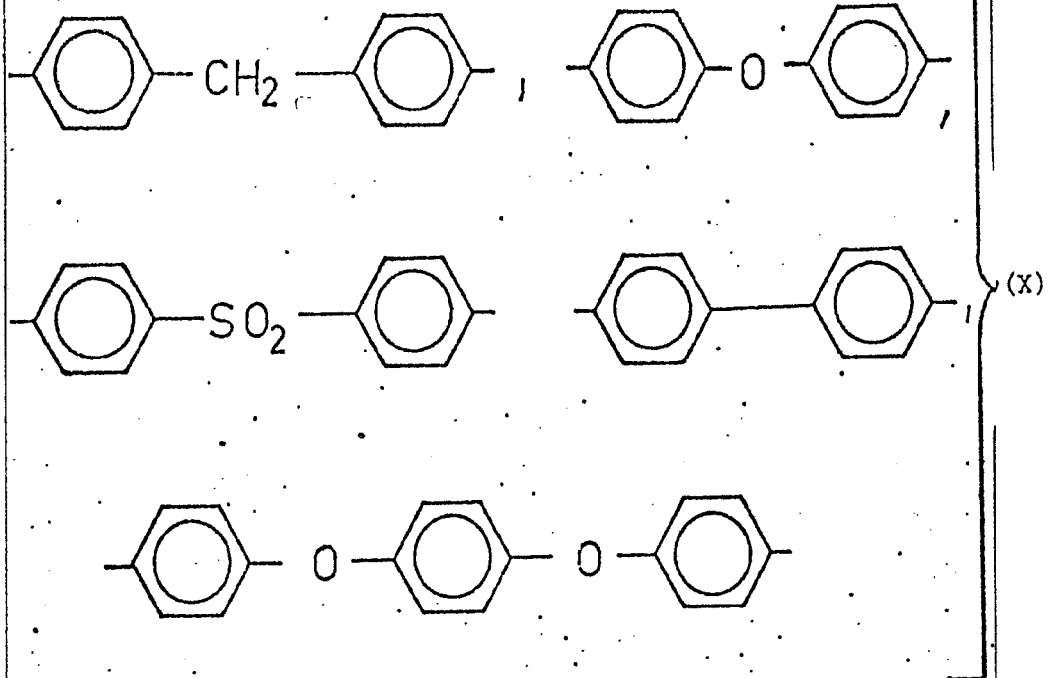
HOJAS DE FORMULAS



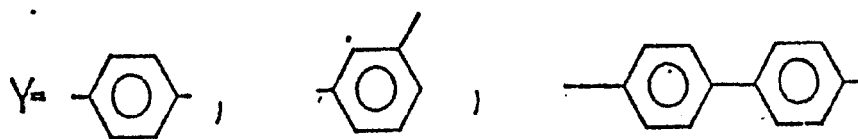
$y = 1 - 3$



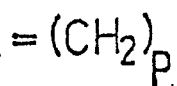




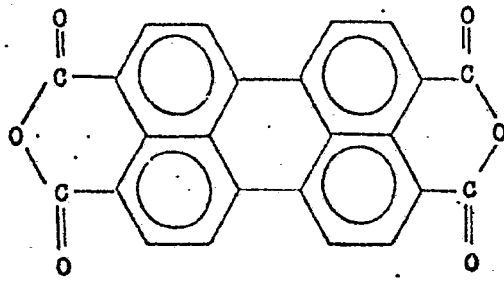
(XI)



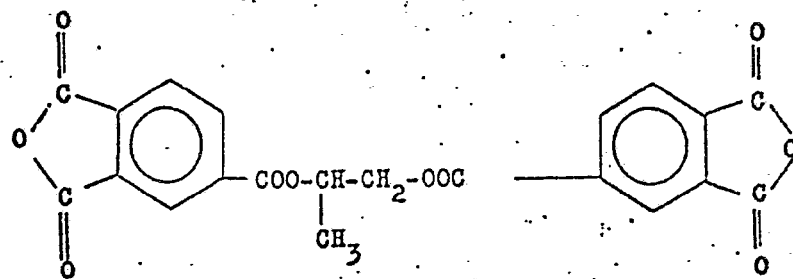
(XII)



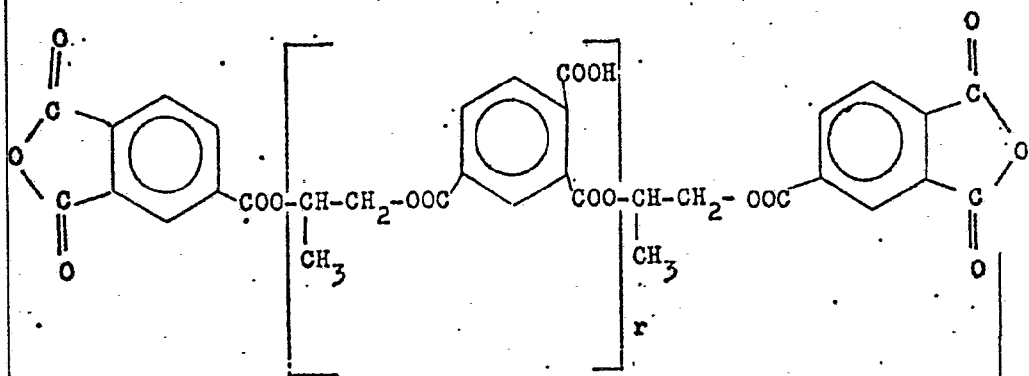
$p = 2-8$



(XIII)



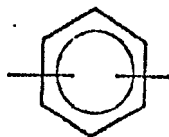
(XIV)



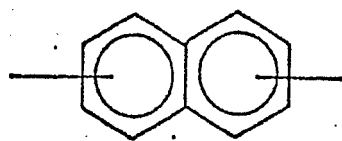
(XV)

$$r = 1-8$$

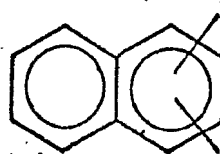
$R^4 =$



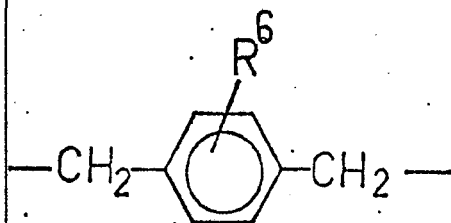
(XVI)



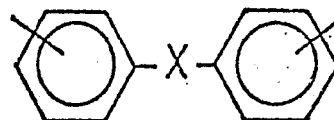
(XVII)



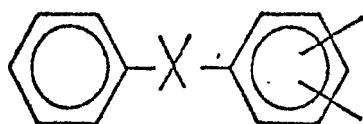
(XVIII)



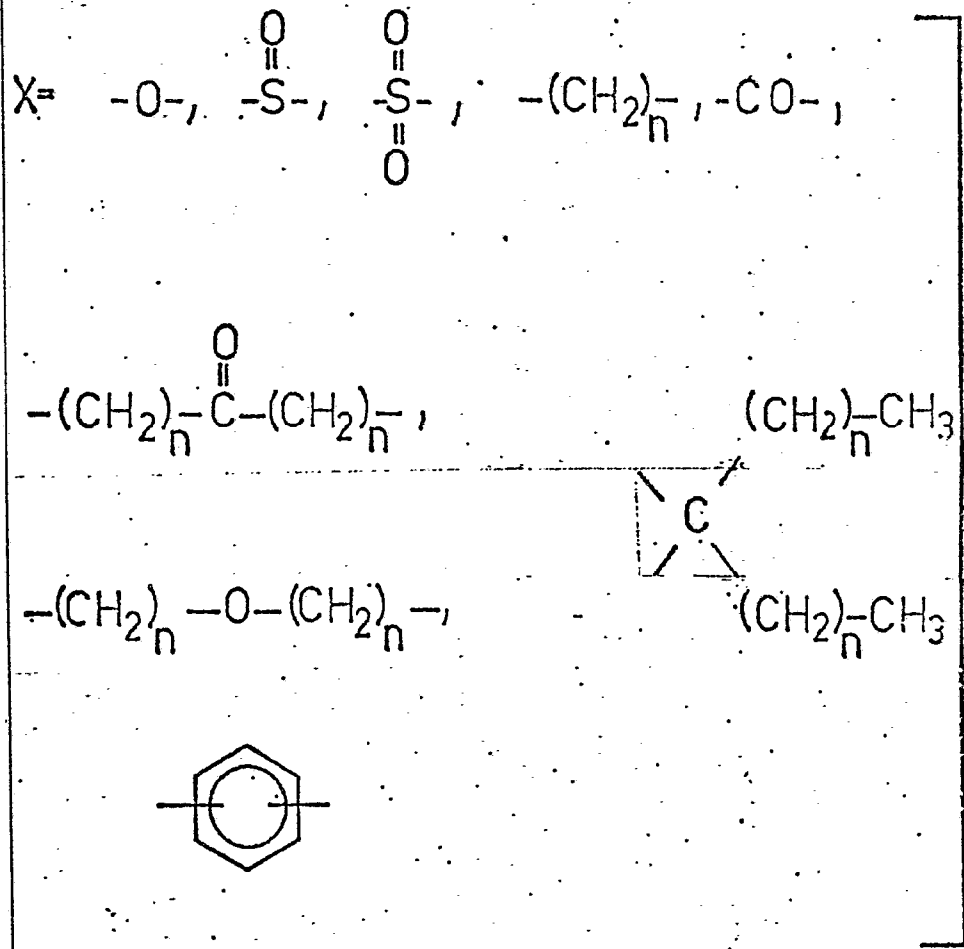
(XIX)



(XX)

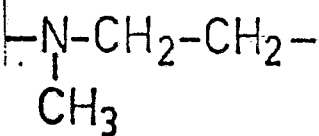


(XXI)

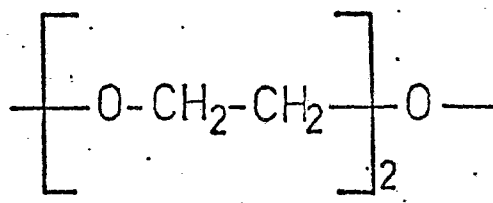


(XXII)

n = 1-8



(XXIII)



(XXIV)

1

REIVINDICACIONES

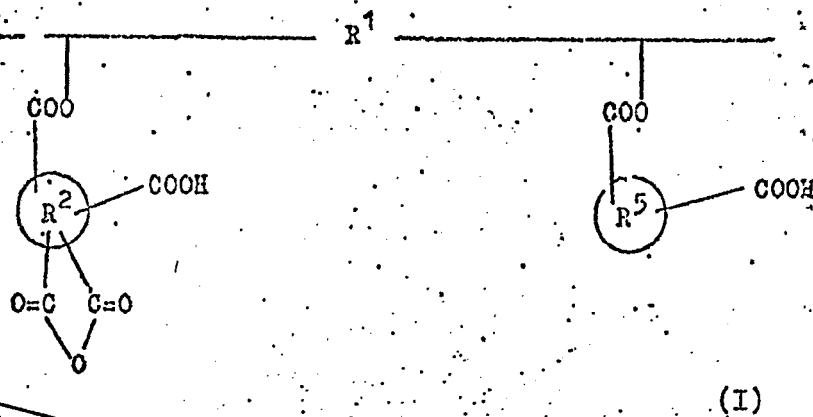
5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para la preparación de productos endurecidos a base de una mezcla reactiva de polímeros epoxídicos y polímeros de ácido policarboxílico, caracterizado porque primeramente se prepara una unidad de ácido carboxílico B) que contiene a) por lo menos un compuesto de la fórmula

15



20

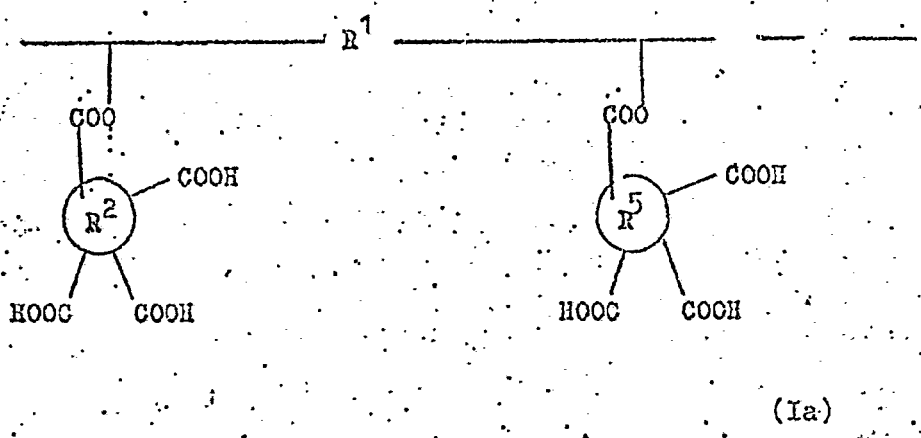
25

1

6

5

10



15

20

25

en. donde R^1 significa el radical de por lo menos un pro-
 ducto polímero de polimerización y/o de condensación que
 contiene grupos OH, del grupo de poliésteres y polímeros,
 ambos con un índice de OH en cada caso de 20 hasta 300 y
 resinas fenólicas con un índice de OH de 100 hasta 800, R^2
 significa el radical de un ácido carboxílico cíclico por
 lo menos tetrabásico con un grupo COOH que se encuentra en
 posición orto o peri con respecto al enlace de éster, R^5
 significa el radical de un ácido carboxílico cíclico por
 lo menos dibásico con un grupo COOH que se encuentra en po-
 sición orto o peri con respecto al enlace de éster, pueden
 tener R^5 también el mismo significado que R^2 , por sí só-
 lo o en combinación con b) por lo menos un compuesto de --

1 ácido carboxílico cíclico por lo menos tetrabásico, con -
dos grupos carboxilo en posición orto o peri o con un se-
gundo grupo anhídrido juntamente con por lo menos uno de
5 los compuestos que contienen grupos OH mencionados en R¹,
ó c) porque en el caso a) los grupos anhídrido de la fór-
mula (I), y en el caso b) los grupos anhídrido de los com-
puestos de ácido policarboxílico, están reemplazados por
lo menos parcialmente por grupos ácido libre y/o éster, -
mediante reacción de bisanhídridos de ácidos carboxílicos
10 con compuestos oligómeros o polímeros que contienen gru-
pos hidroxilo; porque después de ello en una segunda etapa
se combina la unidad de ácido policarboxílico B) con un -
compuesto epoxídico A), después de lo cual la mezcla, en
una tercera etapa, o bien I) se desmenuza eventualmente -
15 en presencia de sustancias aditivas ocasionales, o bien II)
eventualmente en presencia de sustancias aditivas occa-
sionales se disuelve en disolventes o se lleva a forma lí-
quida, después de lo cual, en una cuarta etapa, la mezcla
se aplica sobre el objeto a recubrir y después de ello se
20 endurece a una temperatura de por lo menos 70°C y, si la
temperatura de secado en estufa es de aproximadamente - -
200°C, con una duración de secado en estufa de por lo me-
nos 10 segundos.

25 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a,
caracterizado porque la mezcla se endurece a 80 hasta 190°C

1. en presencia de un disolvente.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla en forma de polvo se endurece a 80 hasta 310°C, preferentemente a 100 hasta 260°C.

5. 4ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque se endurece una mezcla que, además de la unidad de ácido policarboxílico B), contiene adicionalmente por lo menos un anhídrido de ácido, no unido a una cadena de polímero o de resina de condensación, de un ácido policarboxílico con la agrupación conforme a las fórmulas

15

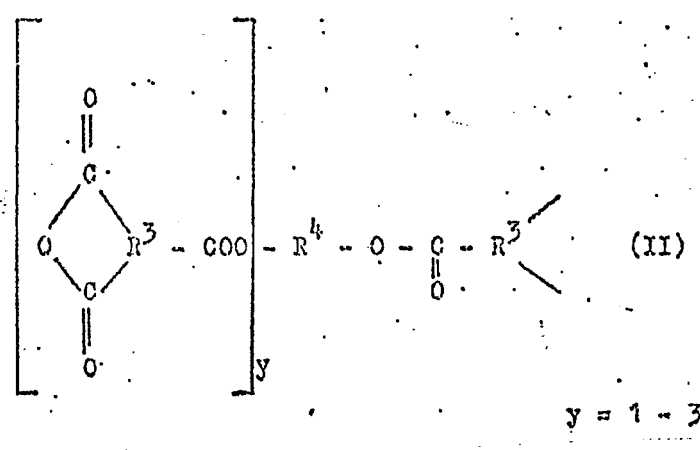
20

25

13118

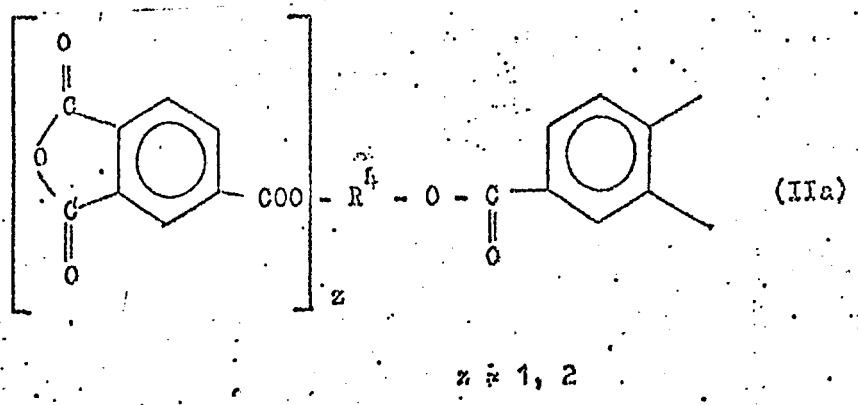
1

5



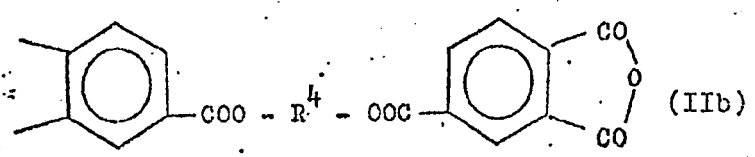
10

15

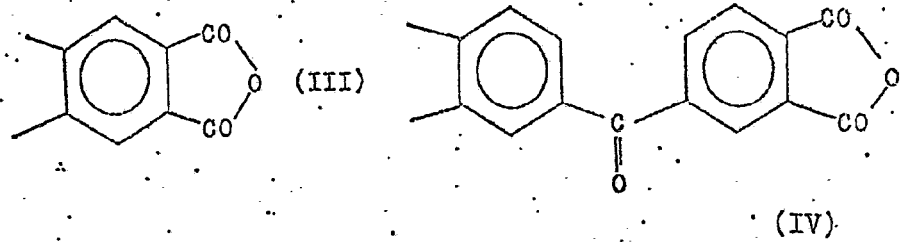


20

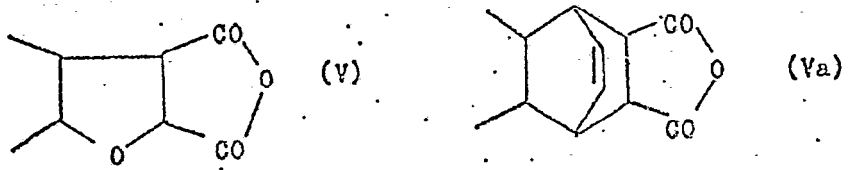
25



1

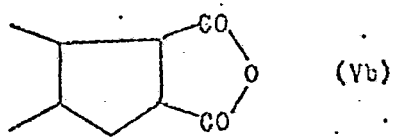


5

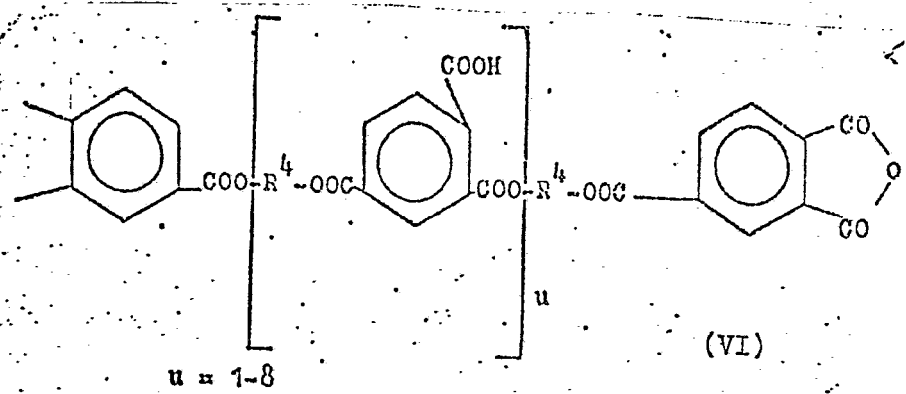


10

15



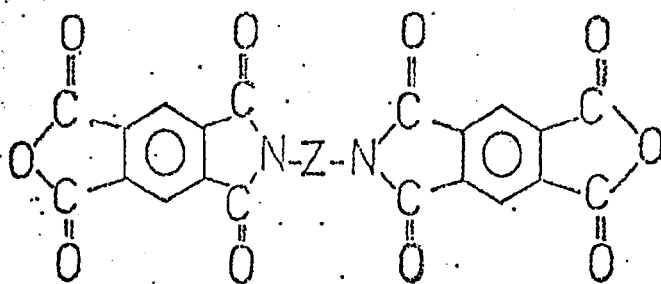
20



25

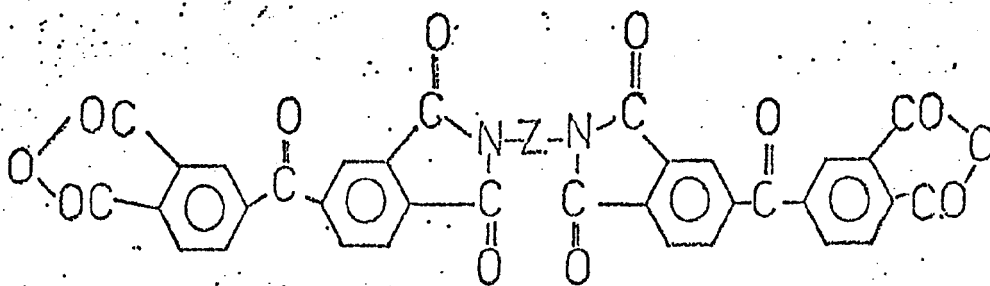
1

5



(VII)

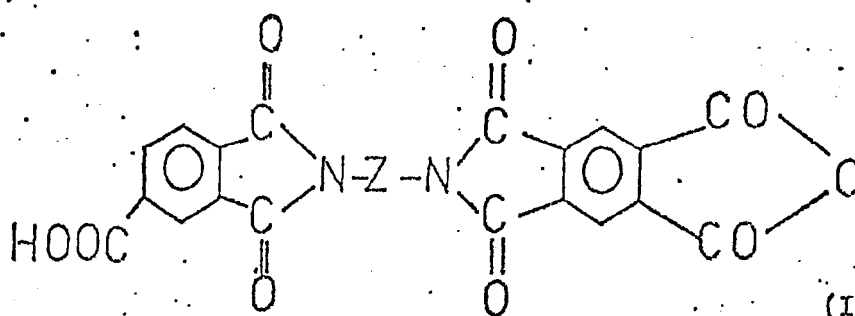
10



(VIII)

15

20

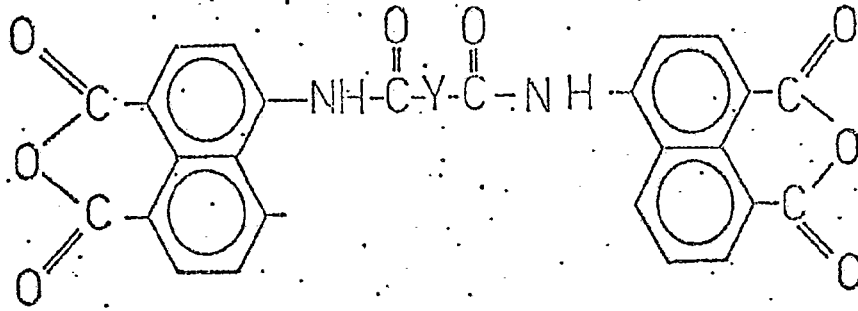


(IX)

25

$Z = (CH_2)_m \quad m = 2-8$

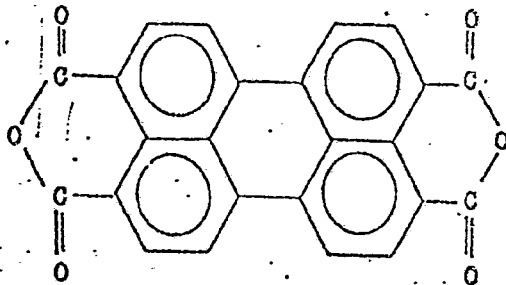
1



5

(XI)

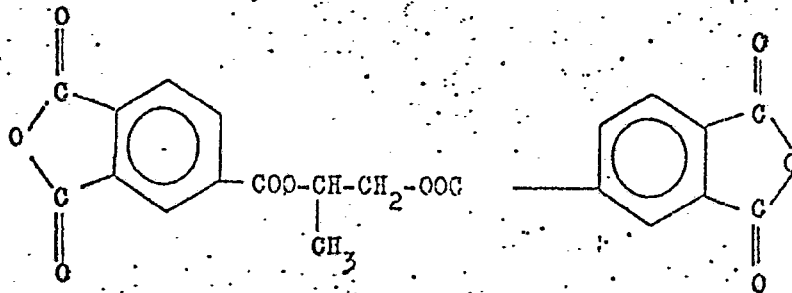
10



(XIII)

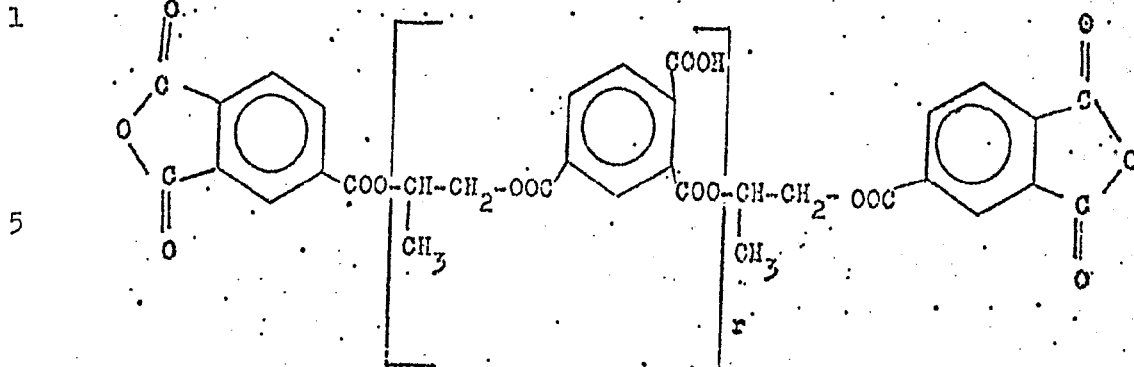
15

20



(XIV)

25



10

15

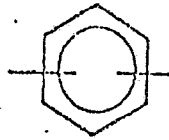
20

25

y/o anhídrido de ácido trimelítico, en donde R^3 significa un sistema de anillo del grupo de esqueletos de benceno, naftaleno, fenantreno, aminonaftaleno, bicicloocteno, ciclopentano y tetrahidrofurano y R^4 significa un radical hidrocarbonado alifático desde divalente hasta pentavalente con 1 hasta 28, preferentemente 1 hasta 15, átomos de carbono, un radical que está interrumpido por lo menos una vez por puentes de oxígeno o grupos $-HC=CH-$ o está sustituido con un grupo éster con 1 hasta 6, preferentemente con 1 hasta 3 átomos de carbono o con un grupo $COOH$, un radical aromático con 6 hasta 43 átomos de carbono conformes a las fórmulas

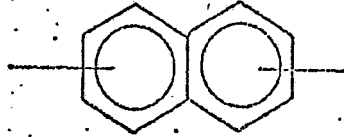
1

$R^4 =$



(XVI)

5

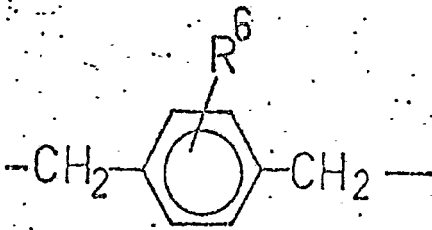


(XVII)

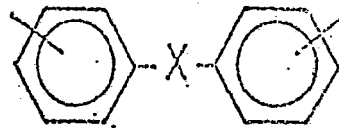


(XVIII)

10



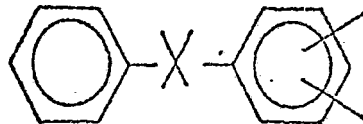
(XIX)



(XX)

20

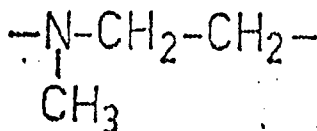
25



(XXI)

13118

1 estando reemplazados los radicales aromáticos eventualmen-
te por al menos un radical R⁶ del grupo de alcohol, alco-
xi en cada caso con 1 hasta 6 átomos de carbono y halógeno,
5 un radical piperazino, un radical de la fórmula



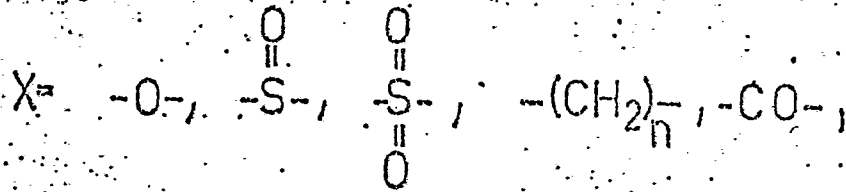
10 (XXIII)

15 en donde en las fórmulas (XX) y (XXI) X tiene el signifi-
cado conforme a una de las fórmulas

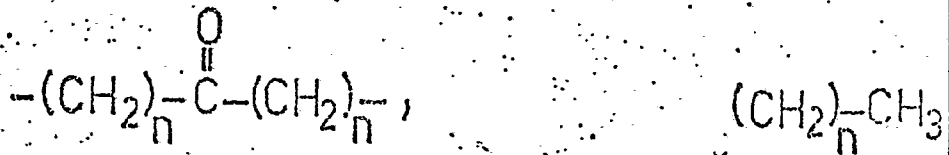
20

25

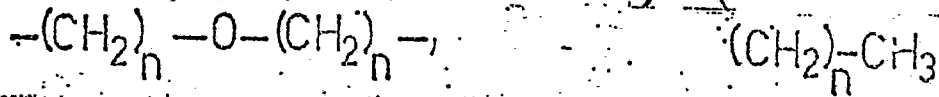
1



5

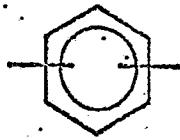


10



(XXII)

15



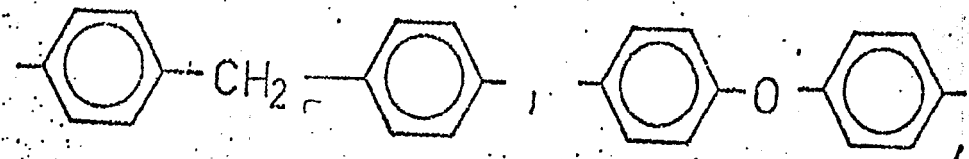
20

n = 1-8

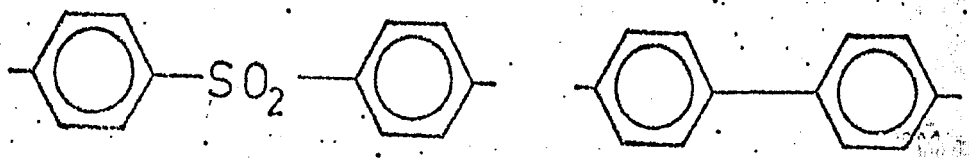
25

Z significa $(CH_2)_m$ en donde m es un número entero de 2 -- hasta 8, o tiene el significado conforme a una de las fórmulas

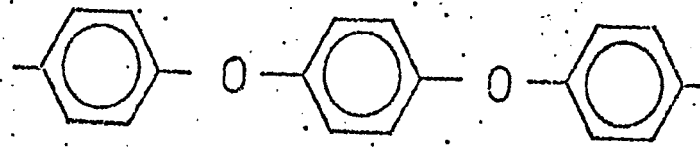
1



5



10

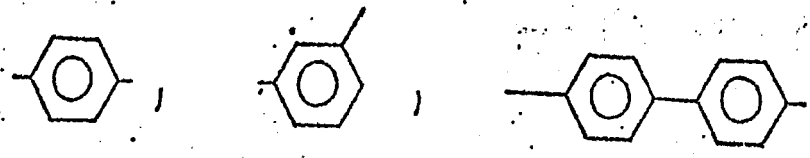


15

(X)

Y significa (CH₂)_p, en donde p es un número entero de 2 - hasta 8, o tiene el significado conforme a una de las fórmulas

20



25

(XII)

1 r y u significan en cada caso un número entero de 1 hasta
8, preferentemente 1 hasta 4, y significa un número entero
de 1 hasta 3, z significa 1 ó 2; y, en caso de que R^4 sig-
nifique un radical de la fórmula (XXIII), su radical - -
5 $-N(CH_3)_2-$ está ligado solamente a través de un grupo CO en
lugar de un grupo éster.

5a.- Procedimiento según una o varias de las rei-
vindicações 1a hasta 4a, caracterizado porque se endure-
ce una mezcla, en la que la proporción de los grupos carbo-
xilo libres de las unidades de ácido carboxílico B) o in-
10 clusive de los derivados de ácido policarboxílico no uni-
dos a R^1 al equivalente de grupos epóxido en los compues-
tos epoxídicos es de 1:5 hasta 5:1, preferentemente de - -
1:1,5 hasta 1:0,5 y la proporción de los grupos anhídrido
15 de las unidades de ácido policarboxílico B) o inclusive de
los derivados de ácido policarboxílico no unidos a R^1 a --
los grupos OH de los compuestos epoxídicos es de 20:1 has-
ta 1:20, preferentemente de 5:1 hasta 1:5.

6a.- Procedimiento según una o varias de las - -
20 reivindicaciones 1a hasta 5a, caracterizado porque se endu-
rece una mezcla que contiene por lo menos un componente A)
o B) líquido.

7a.- Procedimiento según una o varias de las rei-
vindicações 1a hasta 6a, caracterizados porque se endure-
25 ce una mezcla que contiene adicionalmente todavía por lo -

13118

POOR
QUALITY

1 menos una resina artificial que contiene grupos hidroxilo, termoendurecible, en una proporción de en total hasta 30, preferentemente de 2 hasta 15% en peso del contenido de sustancia sólida total.

5 8ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 7ª, caracterizados porque se endurece una mezcla que contiene adicionalmente un catalizador en una proporción de hasta 5, preferentemente de 0,01 hasta 0,5, referido al contenido de sustancia sólida.

10 9ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 8ª, caracterizados porque se endurece una mezcla que está presente en forma de polvo y tiene preferentemente un punto de reblandecimiento de 40 hasta 200, especialmente de 55 hasta 125°C (según Durrans) y una temperatura de transición vítrea de 22 hasta 100, especialmente de 30 hasta 70°C.

15 10ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 9ª, caracterizados porque se endurece una mezcla, en la que los grupos COOH del componente B) están presentes en una proporción de 0,1 hasta 20, preferentemente de 2 hasta 10% del equivalente de grupos COOH en forma de una sal metálica o de una sal amónica cuaternaria.

20 11ª.- Procedimiento para la preparación de productos endurecidos a base de una mezcla reactiva de poli-

1

meros epoxídicos y polímeros de ácido policarboxílico.

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

5

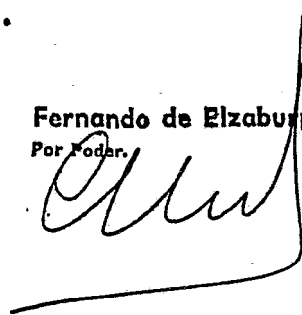
Esta Memoria consta de setenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 01 JUN 1979

P.A.

10

Fernando de Elzaburu
Por Poder.



15

20

25

MCC.

13118

POOR
QUALITY