

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	478.606
FECHA DE PRESENTACION	14-Marzo-1.979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 21051/78	32 FECHA 22-5-78	33 PAIS Gran Bretaña
--	----------------------------	--------------------------------

37 FECHA DE PUBLICIDAD	38 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 89/17; C08G 59/62 // (C08G 59/62), C08K 2/15	39 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------------	--	---

34 TITULO DE LA INVENCION
 "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO FENOLICO"

36 SOLICITANTE (S)
 SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 338 SPA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
 Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

37 INVENTOR (ES)
 Gerardus Cornelis Maria Schreurs, Theodorus Nicolaas Visser y Werner Theodor Raudenbusch

38 TITULAR (ES)

39 REPRESENTANTE
 DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-71.334)

MCS/.

1 El invento se refiere a nuevos compuestos fenóli-
cos, a su preparación y a su empleo como agentes de curado
para resinas epoxídicas. En particular los nuevos compues-
tos fenólicos son agentes de curado adecuados en composicio-
5 nes en polvo de resinas epoxídicas, tales como polvos para
moldeo y polvos para revestimiento.

El revestimiento con polvo, en particular con resi-
nas epoxídicas, es una técnica muy conocida. Una mezcla pul-
verulenta que contiene resina, agente de curado y otros com-
10 ponentes se aplica a un sustrato, la resina y el agente de
curado funden calentando a temperaturas generalmente mayo-
res que 150°C, fluyen para formar una capa coherente y reac-
cionan hasta endurecer el revestimiento. Los agentes de cu-
rado para esta aplicación deben ser latentes, es decir, no
15 reactivos a temperatura ambiente, y completamente reactivos
por encima de 150°C. Para muchos empleos han dado excelen-
tes resultados los agentes de curado de tipo amina, por
ejemplo basados en dicianidamida; sin embargo, dichos reves-
timientos tienen tendencia a amarillear cuando se calientan
20 en estufa durante un tiempo prolongado a temperaturas de
180-200°C.

La patente británica 1.339.377 describe el empleo
de ciertos compuestos fenólicos como agentes de reticula-
ción o curado en composiciones en polvo de resinas epoxídi-
25 cas; los compuestos fenólicos son fenoles divalentes sencil-
los tales como Bisfenol A [2,2-bis(4-hidroxifenil)propano]
o aductos resinosos preparados haciendo reaccionar un éter
diglicídico de Bisfenol A (un diepóxido) con un exceso de
fenol divalente a 150°C, opcionalmente en presencia de un
30 catalizador, durante un tiempo tal que el producto enfriado

1 sea pulverizable y adecuado para emplear como agente de re-
ticulación. Los compuestos fenólicos se mezclan luego con
las resinas epoxídicas sólidas en una relación de 0,8 a 1,1
de grupos hidroxilo fenólicos por un grupo epoxi; las compo-
5 siciones de revestimiento en polvo pueden contener también
otros aditivos usuales para termoendurecer las composicio-
nes de revestimiento, tales como catalizadores de curado,
pigmentos, agentes de control de flujo, agentes antiestáti-
cos, etc. Los componentes de resinas epoxídicas del polvo
10 eran copolímeros de metacrilato de glicidilo, y los cálcu-
los muestran que los copolímeros que se han descrito contie-
nen en general más de dos grupos epoxi por molécula.

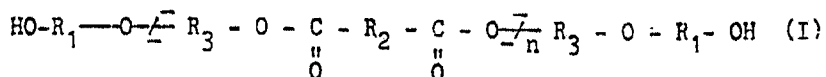
Los aductos fenólicos de este tipo y su empleo co-
mo agentes de curado para resinas epoxídicas han sido tam-
15 bién descritos en la patente de EE.UU. 3.931.109. En dicha
patente se recomienda emplear los aductos fenólicos de los
fenoles divalentes y diepóxidos en combinación con resinas
epoxídicas que tienen una funcionalidad epoxídica mayor de
2.

20 Sin embargo, la mayoría de las resinas epoxídicas,
en particular para revestimientos en polvo, son éteres di-
glicidílicos de fenoles divalentes, y el empleo del agente
de curado divalente puede requerir programas de curado ex-
cesivos para conseguir suficiente resistencia a la reticu-
25 lación y a los disolventes.

Se han encontrado ahora nuevos compuestos fenóli-
cos en los que se ha evitado este inconveniente, en los que
el residuo de un ácido dicarboxílico se incorpora a la es-
tructura del aducto fenólico.

30 El invento se refiere por lo tanto a compuestos

1 fenólicos que son adecuados como agentes de curado para
 2 resinas epoxídicas y que se caracterizan por la fórmula



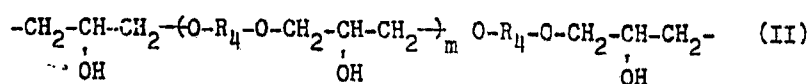
5 en la que

n es un número que tiene un valor medio de 0,3 a 4, prefe-
 riblemente de 0,3 a 2, por ejemplo de 1 a 4 o de 1 a 2,

R₁ es el residuo hidrocarbonado de un fenol divalente,

R₂ es el residuo hidrocarbonado de un ácido dicarboxílico,

10 R₃ es un grupo divalente que tiene la fórmula

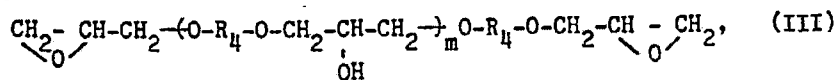


en la que m es un número que tiene un valor medio de 0 a
 4, preferiblemente de 0 a 2, y R₄ es el residuo hidrocar-
 15 bonado de un fenol divalente.

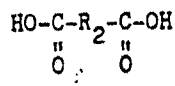
R₄ puede ser el mismo residuo hidrocarbonado que
 R₁, o puede ser diferente.

Los compuestos fenólicos de acuerdo con el inven-
 to pueden describirse además convenientemente por el proce-
 20 dinimiento para su preparación, que se caracteriza porque se
 hacen reaccionar un fenol divalente que tiene la fórmula

HO-R₁-OH, un diepóxido que tiene la fórmula



25 y un ácido dicarboxílico que tiene la fórmula



en la que R₁, R₂, R₄ y m tienen los mismos significados que
 en la fórmula (I), en la relación molar fenol divalente:die-
 30 póxido:ácido dicarboxílico de $\geq 2:(n+1):n$, en presencia de

1 un catalizador a una temperatura de 130°C a 160°C.

En general los componentes se hacen reaccionar en relaciones molares tales que la funcionalidad fenólica sea en exceso la diferencia entre la funcionalidad epoxídica y la funcionalidad ácida.

5 El fenol divalente HO-R₁-OH puede tener uno o dos anillos aromáticos de seis miembros de carbono por molécula. Son ejemplos la resorcina, hidroquinona, bisfenol F (difenilol-metano), bisfenol A y difenilol-sulfona; el preferido es el bisfenol A.

10 En el ácido dicarboxílico $\text{HO}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$

el grupo -R₂- es preferiblemente un grupo hidrocarburo alifático o cicloalifático divalente de C₂ a C₃₄, más preferiblemente de C₂ a C₁₀; más preferiblemente R₂ es el grupo -(CH₂)₄-. Los ejemplos preferidos son los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, y ácido decano-dicarboxílico, siendo el más preferido el ácido adípico para la preparación de compuestos fenólicos para polvos de revestimiento de resina epoxídica. Otro ejemplo de un ácido dicarboxílico es ácido graso no saturado dimerizado.

25 Los diepóxidos de fórmula (III) son éteres diglicídicos de fenoles divalentes tales como los bisfenoles A y F y sus mezclas; en particular son preferidos los éteres diglicídicos de bisfenol A, ya que son productos comerciales muy conocidos, que no tienen funcionalidad epoxídica con taminente mayor que 2 que pudiera causar gelificación. Debido al método de fabricación los éteres diglicídicos pueden

1 contener una pequeña cantidad de éteres en los que un gru-
po glicídilo se ha hidrolizado dando un componente de éter
glicerílico. Para compensar esto, se consideran para los
cálculos que los pesos molares de los diepóxidos son el do-
5 ble del valor de la masa molar epoxídica.

Los diepóxidos preferidos son los éteres diglicídili-
cos de bisfenol A, con una masa molar epoxídica de 170-190
($m = 0$), 225-280 ($m = 0,5$) ó 450-500 ($m = 2$).

10 Los diepóxidos de fórmula (III) en la que m tiene
un valor medio de 0 a 1 y R_4 es el residuo hidrocarbonado de
bisfenol A son particularmente preferidos con vistas a las
propiedades del producto fenólico resultante.

15 Se añade un catalizador para promover las reaccio-
nes de adición del grupo epoxi con los grupos carboxilo e
hidroxilo fenólico y evitar la ramificación excesiva por
reacción de un grupo epoxi con grupos hidroxilo secundarios
formados; la ramificación excesiva puede dar como resultado
fácilmente la gelificación. Los catalizadores adecuados son
20 en general de las clases de aminas terciarias e imidazoles
de baja volatilidad y sus sales, fosfinas terciarias, sales
de amonio cuaternarias, sales de fosfonio cuaternarias, com-
puestos mercapto no volátiles, y compuestos metálicos, ta-
les como derivados de Li, Sn y Al, que son catalizadores co-
nocidos para reacciones con epóxidos.

25 Los catalizadores preferidos son aminas terciarias,
en particular 1,6-bis(dietilamino)hexano, 1,8-diazabici-
clo[5,4,0]undeceno-7 (abreviado DBU) bencildietilamina y sa-
les de amonio cuaternarias, en particular sales de tetra-al-
coholamonio con grupos alcoholilo de C_1 a C_4 , por ejemplo clo-
30 ruro de tetrametil-amonio y cloruro de tetraetil-amonio; uno

1 de los grupos alcoholilo puede estar sustituido con un grupo
arilo tal como cloruro de bencil-trimetil-amonio. La canti-
dad de catalizador puede variar desde 0,02 a 0,5% en peso
de la mezcla de reacción. Pueden emplearse uno o más cata-
5 lizadores y el catalizador o catalizadores puede añadirse en
una o varias porciones sucesivas.

Las relaciones molares de los componentes de fenol
divalente, diepóxido y ácido dicarboxílico son en general
 $\geq 2:(n + 1):n$; para valores de n de 1 a 4 pueden estar, por
10 ejemplo, las relaciones en un intervalo de 1,5:2:1 a 4:2:1,
y para valores de n de 0,3 a 1, una relación preferida es
2:1,4:0,4; en la relación de diepóxido y ácido dicarboxíli-
co se consideran permisibles desviaciones de $\pm 10\%$ de estos
valores. La cantidad de fenol divalente se elige de tal mo-
do que este componente esté en exceso, para asegurar que el
15 aducto final será hidroxilo fenólico terminado. Generalmen-
te el producto final contendrá algo de fenol divalente li-
bre, que también actuará como componente de curado.

El valor de n es un valor medio, y los compuestos
20 fenólicos de acuerdo con el invento serán generalmente mez-
clas de diversos componentes.

Los reaccionantes (fenol divalente, diepóxido y
ácido dicarboxílico) pueden mezclarse con calor suave, y el
catalizador añadirse en el momento en el que pueda esperar-
se que comiencen las reacciones de adición (80-130°C). El
25 catalizador puede también añadirse antes que comience el ca-
lentamiento. Las reacciones de adición son exotérmicas, pe-
ro pueden mantenerse fácilmente bajo control por medios ade-
cuados de calentamiento y enfriamiento. Dos etapas son gene-
ralmente discernibles durante la preparación: la primera
30

1 etapa es predominantemente una reacción exotérmica del ácido
dicarboxílico y el diepóxido, dando aductos terminados
en epoxi, con disminución del contenido ácido a un valor
muy bajo, y a continuación el fenol divalente comienza a
5 reaccionar con los epóxidos presentes, de nuevo con desa-
rrollo de calor. La mezcla puede mantenerse entonces duran-
te algún tiempo a por ejemplo 160°C para finalizar las reac-
ciones, y enfriarse. Los compuestos fenólicos sólidos para
emplear en los polvos de resina termoendurecibles pueden
10 luego pulverizarse. La adición gradual de uno de los compo-
nentes (por ejemplo el fenol divalente) puede visualizarse,
pero no tiene ninguna ventaja particular. Los disolventes
pueden estar presentes durante la preparación del aducto,
por ejemplo cuando un aducto de este tipo se intenta que sea
15 un agente de curado en una pintura que lleva disolvente.

Para empleo en composiciones en polvo el fenol di-
valente preferido y el ácido dicarboxílico son bisfenol A y
ácido adípico, respectivamente, y el diepóxido es preferible-
mente un éter diglicídico líquido de bisfenol A (peso equi-
20 valente epoxídico 170-280), para obtener un aducto que tiene
un punto de fusión de al menos 60°C.

Los compuestos fenólicos de acuerdo con el invento
pueden emplearse como agentes de curado latentes para resi-
nas epoxídicas para una variedad de aplicaciones, tales co-
25 mo moldeo, encapsulación, colada y en particular por fines
de revestimiento.

Por esto el invento se refiere además a una composi-
ción de resina epoxídica, curable a temperatura elevada, que
comprende un poliepóxido y como agente de curado fenólico
30 un compuesto fenólico como se ha descrito anteriormente. La

1 cantidad de compuesto fenólico es entonces preferiblemente
tal que proporcione de 0,8 a 1,2, más preferiblemente de
0,9 a 1,1 grupos hidroxilo fenólicos por grupo epoxi. Los
valores para cada uno de estos criterios puede determinar-
5 se por análisis. Generalmente se añade un catalizador para
acelerar el curado. Pueden también añadirse otros aditivos
tal como pigmentos, cargas, agentes de control de flujo,
agentes antiestáticos, agentes anticraterización, plasti-
ficantes, diluyentes, disolventes, etc.

10 Los compuestos fenólicos de acuerdo con el inven-
to son agentes de curado muy adecuados en composiciones en
polvo de resina epoxídica, para moldeo y en particular con
fines de revestimiento.

15 El invento se refiere por lo tanto además a una com-
posición de revestimiento curable con calor, pulverulenta,
que comprende un poliepóxido normalmente sólido, y un com-
puesto fenólico como se ha definido anteriormente, que nor-
malmente es sólido. Normalmente sólido en este contexto sig-
nifica que el componente referido tendrá un punto de ablan-
20 damiento de al menos 60°C.

El poliepóxido en la composición pulverulenta es
preferiblemente un éter poliglicídilico de bisfenol A que
es sólido a temperatura ambiente, y tiene un punto de ablan-
damiento en el intervalo de 60 a 140°C, preferiblemente de
25 80 a 110°C.

Los compuestos adecuados para empleo como acelera-
dor en composiciones de resina epoxídica que contienen los
compuestos fenólicos presentes se encuentran en el grupo de
aminas terciarias y sus sales, sales de amonio cuaternarias,
sales de fosfonio cuaternarias, imidazoles, imidazolinas, y
30

1 compuestos de mercapto. Aceleradores de curado muy adecuados son 1,8-diaza-biciclo[5,4,0]-undeceno-7,2-metilimidazol y en particular 1,6-bis-(dimetilamino)-hexano. Este último es particularmente útil en composiciones de revestimiento pulverulentas.

5 Estos aceleradores de curado pueden emplearse generalmente en cantidades de 0,2 a 2% en peso basado en el peso combinado de poliepóxido y agente de curado. La cantidad correcta dependerá de la actividad del acelerador y de la velocidad de curado deseada. El acelerador puede mezclarse con los otros componentes (resina, agente de curado, otros ingredientes) mientras se prepara la composición en polvo, pero se disuelve preferiblemente en el agente de curado fundido directamente después de la preparación de éste: éste es un modo conveniente de asegurar una distribución homogénea de la cantidad bastante pequeña de acelerador.

15 El acelerador de curado puede ser el mismo compuesto que el empleado para catalizar la formación del compuesto fenólico, o puede ser un compuesto diferente. Por ejemplo cuando se ha empleado una sal de amonio cuaternario como catalizador para la preparación del compuesto fenólico, el acelerador para una composición en polvo puede ser una amina terciaria tal como 1,6-bis(dimetilamino)-hexano o 1,8-diaza-biciclo[5,4,0]-undeceno-7 o un imidazol tal como 2-metilimidazol.

25 Las composiciones en polvo pueden ser mezcladas en seco, mezcladas en un molino o mezcladas por fusión, tal como se conoce en la técnica; en la técnica de mezcla por fusión los ingredientes se mezclan en un mezclador de paletas en forma de Z calentado, sobre rodillos calientes, o en ex-

1 trusor; los extrusores tienen la ventaja de tiempos de mezcla muy cortos, por lo que pueden emplearse para preparar grandes cantidades de formulaciones que son difíciles de mezclar en un mezclador con paletas en forma de Z.

5 El material sólido enfriado puede molerse luego (por ejemplo en un molino de disco con púas) y tamizarse para obtener un polvo del tamaño de partículas deseado, por ejemplo pasando por una malla 45 ASTM para empleo en un equipo de lecho fluidizado, entre una malla 200 y una malla 45
10 ASTM para empleo en un lecho fluidizado electrostático, o menos de una malla 200 ASTM para pulverización electrostática.

15 Los artículos, por ejemplo artículo metálicos, pueden revestirse con una capa de polvo por medio de los métodos antes señalados, y la capa puede cocerse a la temperatura deseada, por ejemplo en el intervalo de 140°C a 180°C, formando un revestimiento cocido homogéneo sobre el artículo. Los polvos de revestimiento con los presentes agentes de curado fenólicos tienen un número de ventajas sobre los polvos de revestimiento anteriores:

- 20 (1) curado completo a temperatura de estufa tan baja como 140-150°C en un tiempo muy razonable, por ejemplo 15 minutos;
- 25 (2) a pesar de la reactividad elevada a 140°C, los polvos tienen excelente estabilidad de almacenamiento física y química;
- (3) excelentes propiedades de película mecánicas y químicas, incluyendo resistencia a disolventes, del revestimiento curado;

30

13039

- 1 (4) pueden emplearse resinas epoxídicas convencionales para fabricación de los polvos;
- 5 (5) los polvos pigmentados blancos tienen baja tendencia al amarilleamiento en recocido, lo que significa una estabilidad de color mejorada a temperaturas de cocción elevadas (180-200°C) durante un tiempo prolongado.

El invento se ilustra por los Ejemplos. Las partes son partes en peso, a menos que se especifique otra cosa.

Los poliepóxidos tenían las propiedades siguientes:

- 10 (1) El diepóxido empleado para la preparación del compuesto fenólico: poliéter A, éter diglicidílico líquido comercial de bisfenol A, que tiene un peso equivalente epoxídico 186, peso molecular empleado para cálculo: 372 (dos equivalentes epoxídicos).
- 15 (2) El poliepóxido empleado para preparación de los polvos: poliéter E, un éter poliglicidílico de bisfenol A que tiene un peso equivalente epoxídico 965 y que funde a 98°C.

Ejemplo 1

20 Fabricación de un compuesto fenólico de acuerdo con el invento.

Se calentó una mezcla de poliéter A (744 g; 2 moles), bisfenol A (456 g; 2 moles) y ácido adípico (146 g; 1 mol) a 70°C con agitación. Se añadió cloruro de tetrametilamonio (0,54 g; 0,04% en peso) y la temperatura se aumentó más. A 130°C comenzó una reacción exotérmica; la temperatura se dejó subir hasta 140°C con enfriamiento ligero y se mantuvo a 140°C durante 1 hora. El contenido ácido había descendido entonces a 2 miliequivalentes/100 g de modo que se había consumido casi todo el ácido adípico. Comenzó una

25

30

1 segunda reacción exotérmica (reacción epoxi/hidroxi fenóli-
co) y aumentó la temperatura de la masa hasta 160°C. La ma-
sa fundida se mantuvo a 160°C durante 2 horas, a continua-
ción se descargó y se dejó enfriar. El producto quebradizo
5 transparente tenía un contenido de ácido de 1,0 meq/100 g,
contenido de epoxi 3,5 meq/100 g, y contenido de hidroxilo
fenólico 230 meq/100 g intervalo de fusión 75-90°C.

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, pero después de completar
10 la reacción (contenido de epoxi 3,0 meq/100 g) y enfriar a
140°C, se añadió 1,6-bis-(dimetilamino)-hexano (34,5 g), pa-
ra servir como acelerador para empleo del producto como agen-
te de curado en formulaciones de revestimiento en polvo de
resina epoxídica. La masa se agitó durante 15 minutos a 140
15 °C y a continuación se descargó y se dejó enfriar.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1, pero con las cantidades
siguientes:

	Poliéter A	(744 g; 2 moles)
20	Bisfenol A	(684 g; 3 moles)
	Acido adípico	(146 g; 1 mol)
	Cloruro de tetrametilamonio	(0,63 g)
	Los datos analíticos para el producto fueron:	
	contenido de epoxi	3,2 meq/100 g
25	contenido de ácido	0,7 meq/100 g
	contenido de hidroxilo fenólico	350 meq/100 g
	Intervalo de fusión	65-85°C.

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 1, con la excepción de que
30 el cloruro de tetrametilamonio se sustituyó por 1,8-diaza-

1 -biciclo- $\overline{5,4,0}$ -undeceno-7 (2,7 g; 0,2; en peso). Las propiedades del producto eran esencialmente las mismas.

Ejemplo 5

5 Se repitió el Ejemplo 1 con la excepción de que el ácido adípico se substituyó por ácido decano-1,10-dicarboxílico (230 g; 1 mol). El producto era un sólido quebradizo que tenía los datos analíticos:

10	contenido de epoxi	3,0 meq/100 g
	contenido de ácido	< 1 meq/100 g
	contenido de hidroxilo fenólico	200 meq/100 g
	intervalo de fusión	60-80°C.

Ejemplo 6

15 Se repitió el Ejemplo 1, con la excepción de que ahora el ácido adípico se substituyó por un ácido graso dimerizado comercial (575 g; 1 mol). El producto era un sólido ligeramente pegajoso; datos analíticos:

	contenido de epoxi	3 meq/100 g
	contenido de ácido	< 1 meq/100 g
	contenido de hidroxilo fenólico	175 meq/100 g

20 El producto se empleó como agente de curado en una laca secada en estufa de alto contenido de sólidos, en combinación con poliéster A.

Ejemplo 7

25 Se repitió el Ejemplo 1 empleando las siguientes cantidades de reaccionantes: poliéster A (520,8 g; 1,4 moles), bisfenol A (456 g, 2,0 moles), ácido adípico (58,4 g, 0,4 moles), cloruro de tetrametilamonio (0,50 g.).

El producto, un sólido quebradizo, tenía los datos analíticos:

1	contenido de epoxi	2,9 meq/100 g
	contenido de ácido	< 1 meq/100 g
	contenido de hidroxilo fenólico	275 meq/100 g
	intervalo de fusión	75-90°C.

5 Ejemplo 8

Se prepararon formulaciones de revestimiento en polvo blancas de acuerdo con el procedimiento general siguiente (para materiales y cantidades véase Tabla I). La resina epoxídica (poliéter E) y el agente de curado se molieron en grano grueso (tamaño de partículas aproximadamente 2 mm) y se mezclaron en seco con el pigmento, acelerador (como una mezcla madre al 10% en peso en el agente de curado, excepto en C) y un agente de control de flujo (como una mezcla madre al 10% en peso en la resina epoxídica). La mezcla se homogeneizó por extrusión en un extrusor (Buss Kneader PR-46) con las condiciones siguientes:

	temperatura del cuerpo cilíndrico	94°C
	temperatura del tornillo	40°C
20	temperatura del material extruido	100-102°C
	velocidad del tornillo	40 r.p.m.

El material extruido se dejó enfriar a temperatura ambiente, se pulverizó y se tamizó hasta un tamaño de partículas \leq 75 micrometros. Los polvos se aplicaron por pulverización electrostática sobre paneles inclinados en forma de rodillos fríos (revestimientos de 55-60 micrometros de espesor). Los paneles se calentaron en estufa como se especifica en la Tabla I. El flujo era bueno, y los revestimientos eran brillantes. Para una evaluación detallada véase la Tabla I.

Tabla I : Composición y propiedades de los revestimientos
en polvo

<u>Composición</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Poliéster E (g)	1000		1000	1000	1000
Agente de curado del Ejemplo	1		2	3	7
Cantidad de agente de curado (g)	550		514	336	423
Tipo de acelerador +)	BDMAH como A		BDMAH	DBU	as A
Cantidad de acelerador (g)	10,9		-	9,4	10,7
Modaflow (agente de control del flujo) (g)	7,7		7,5	7,0	7,5
Pigmento, dióxido de titanio (g)	775		752	670	712
<u>Condiciones de tratamiento en estufa</u>					
(°C/min)	140/15	150/15	140/15	150/15	140/15
<u>Propiedades del revestimiento</u>					
Dureza (König, s)	211	213	217	210	224
Adhesión (Gitterschnitt)	Gto	Gto	Gto	Gto	Gto
Penetración lenta Erichsen (mm)	7,8	8,2	8,0	8,3	>8
Impacto Ford, inverso (kg.cm)	22	90	90	11	>90
Inmersión en xileno +) (15 min/22°C)	9	10	10	9-10	10
Inmersión en LIEBK +) (5 min/22°C)	8	9	9	9	9
NaOH acuosa al 5% (7 días/22°C)	10	10	10	9-10	10
Blancura (Stephenson)	87,2	87,2	82,8	85,1	87,3
Blancura después de recocido (200°C/15 min)	84,9	85,3	82,9	84,4	85,0
Amarilleamiento (Δ blancura)	2,3	1,9	-0,1	0,7	2,3

(continúa)

1

(continuación)

Tabla I : Composición y propiedades de los revestimientos en polvo

5

Estabilidad del polvo frente al almacenamiento⁺⁺

(7 días/40°C)

A	B	C	D	E
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

10

⁺) BMAH : 1,6-bis-(dimetilamino)-hexano

DEU : 1,8-diazabicyclo- $\langle 5,4,0 \rangle$ undeceno-7

⁺) 10 : no afectado, 9: muy ligeramente afectado
8: algo reblandecido

⁺⁺) n.b. : no bloqueado (el polvo todavía puede fluir libremente).

15

20

25

30

13039

1

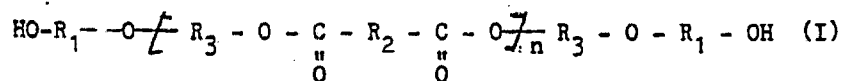
REIVINDICACIONES

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

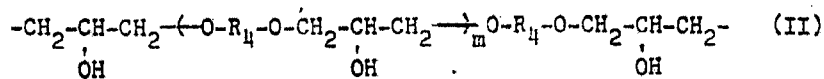
1ª.- Un procedimiento para la preparación de un compuesto fenólico, adecuado como un agente de curado para resinas epoxídicas, de la fórmula



15

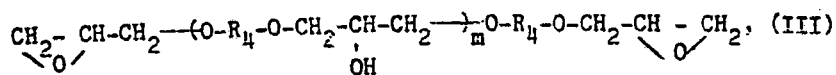
en la que n es un número que tiene un valor medio de 0,3 a 4, R₁ es el residuo hidrocarbonado de un fenol divalente, R₂ es el residuo hidrocarbonado de un ácido dicarboxílico, y R₃ es un grupo divalente que tiene la fórmula

20



25

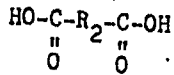
en la que m es un número que tiene un valor medio de 0 a 4, y R₄ es el residuo hidrocarbonado de un fenol divalente, caracterizado porque se hacen reaccionar un fenol divalente que tiene la fórmula HO-R₁-OH, un diepóxido que tiene la fórmula



30

mle

1 y un ácido dicarboxílico que tiene la fórmula



5 en la que R_1 , R_2 , R_4 y n tienen el mismo significado que en la fórmula (I), en la relación molar fenol divalente: diepóxido:ácido dicarboxílico de $\geq 2:(n+1):n$, en presencia de un catalizador a una temperatura de 130 a 160°C.

10 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido dicarboxílico es ácido adípico.

3ª.- Un procedimiento para la preparación de un compuesto fenólico.

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

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 Madrid, 28. MAR 1979

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Fedof.



25

30

22039

JL/.

mle