

AÑO 1959

Expediente núm.



246455

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

KOPPERS COMPANY INC., de nacionalidad
norteamericana domiciliado en Pittsburgh, Pennsylvania
calle de 436 Seventh Avenue núm.

por:

«UNA COMPOSICION ADHESIVA QUE PUEDE CURARSE A LA TEMPERATURA
AMBIENTE Y CONVERTIRSE EN UNA RESINA INFUSIBLE».

Nº 11996

Agente Sr. UNGRIA

Spain
2 46455

MEMORIA DESCRIPTIVA, que se acompaña a la solicitud de una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA. a favor de KOPPERS COMPANY INC., Entidad norteamericana, con domicilio en 436 Seventh Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania, Estados Unidos, por "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA COMPOSICION ADHESIVA QUE PUEDE CURARSE A LA TEMPERATURA AMBIENTE Y CONFERTIRSE EN UNA RESINA INFUSIBLE".

5
10 Inventores: Barrymore Townleigh Larkin y William Edward St. Clair, ambos de nacionalidad norteamericana.

Prioridad: De la solicitud norteamericana Ser. 708.407, del 13 de enero de 1958.

- - - -

15 El presente invento se refiere a composiciones que se curan a la temperatura ambiente, formando materias resinosas infusibles, de gran tenacidad, resistentes al ataque de la humedad, a la acción de altas temperaturas, de disolventes y sustancias químicas y que pueden utilizarse eficazmente como adhesivos, revestimientos, resinas para vaciado en moldes, compuestos adecuados para recubrimiento aislador de elementos de circuitos eléctricos y otros fines por el estilo. Es un hecho bien conocido que el curado de las resinas epoxídicas puede efectuarse por medio de aminas líquidas, a la temperatura ambiente. Pero la
20
25 reacción que da lugar a la formación de enlaces reticulares



246455

5 entre las moléculas de las aminas y las de los compuestos epoxídicos es tan rápida, que el período de durabilidad en el pote o envase, una vez que se ha mezclado con los ingredientes, es demasiado breve para fines prácticos. Por período de durabilidad en el pote se entiende el tiempo de empleo útil de la mezcla de una composición durante el cual el producto es susceptible de emplearse o de aplicarse, una vez que se ha efectuado la mezcla.

10 Se ha descubierto ahora que cuando se utilizan un poliepóxido alifático y una poliamina sólida o una poliamida sólida, preparada con una alcoholenodiamina y un ácido graso, es posible preparar una composición que tiene un período prolongado de durabilidad en el pote. Se presume que la rapidez de la reacción se rige por la tasa más baja a
15 que puede aprovecharse la amina y que a causa de esa tasa determinante la solubilidad hace que se retarde la rapidez del curado de la reacción lo bastante para producir la durabilidad prologanda de la sustancia en el pote a que se ha hecho referencia.

20 Las composiciones de este invento consisten en mezclas de poliepóxidos alifáticos líquidos y agentes de cura constituidos por poliaminas sólidas.

25 Las composiciones de este invento resultan especialmente adecuadas como adhesivos para materias que tienen que unirse o cementarse, como la madera, el vidrio, los



2 46455

plásticos (excepción hecha de los polímeros que presentan superficies no polares, como el polietileno, Teflon y Kel-F), materias textiles, como el nylon, algodón, asbesto, vidrio en fibras, rayón, resinas sintéticas, etc., y mez-
5 clas o combinaciones de dichas sustancias. A las temperaturas ambientes, estas composiciones sirven para unir entre sí todas las materias que presentan superficies polares, produciendo gran resistencia adhseiva y coadhesiva. En realidad, la resistencia de la unión que proporcionan
10 las composiciones adhesivas correspondientes a este invento es mayor que la resistencia de las materias mismas que se unen por medio de tales composiciones. Cuando se une de ese modo la madera a la madera, a metales, vidrio o caucho y se somete a esfuerzo, es muy común que la madera
15 se rompa de modo virtualmente completo, sin que falle la composición adhesiva o bien, si la madera es más resistente que el otro substrato, como, por ejemplo, cuando se emplea caucho o materias textiles, se produce entonces un fallo de 100 % del caucho o de la materia textil, o bien
20 puede fallar parte de cada substrato, pero el adhesivo no sufre daño esencialmente. Cuando se efectúan uniones de metal con metal, puede tenerse así una medida de la verdadera fuerza adhesiva y cohesiva de la línea de unión, porque en este tipo de unión se produce la ruptura del adhesivo
25 sometido a esfuerzo. Así, pues, en todos los ejemplos



2 46455

subsiguientes se indica la resistencia a la tracción y al
esfuerzo cortante de las uniones de metal a metal, pero ha
de entenderse que eso no debe interpretarse en sentido li-
mitativo con respecto a los alcances del invento. Los
5 adhesivos formados con las composiciones de este invento
acusan excelente resistencia a la tracción y esfuerzo cor-
tante a una temperatura baja, por ejemplo, de 19° C. Tie-
nen además una resistencia excepcionalmente alta al ataque
de la humedad, el agua salada, los disolventes, sustancias
10 químicas, álcalis, ácidos, y excelente resistencia al calor
y a la ruptura bajo una carga eléctrica. En realidad, has-
ta donde puede determinarse la nueva composición, después
del curado, es insoluble a todos los disolventes comunes.

Entre los poliepóxidos alifáticos útiles para los fi-
15 nes del presente invento figuran: el dióxido de butadieno,
dióxido de isopreno, dióxido de hexadieno, trióxido de
hexatrieno y dióxido de éter dipropílico.

Son útiles como agentes de curado en las composicio-
nes del presente invento las poliaminas sólidas de la cla-
20 se de compuestos alifáticos, aromáticos mononucleares,
aromáticos polinucleares, aromáticos polinucleares conden-
sados y compuestos heterocíclicos (perteneciendo las poli-
aminas a compuestos de nitrógeno que llevan unidos uno o
más átomos de hidrógeno denominado "hidrógeno amínico",
25 aprovechable para la reacción con el oxígeno oxiránico del



246455

poliepóxido alifático. La concentración de poliamina en la composición puede estar ventajosamente comprendida dentro de los límites de 0,8 a 1,4 equivalentes de hidrógeno amínico por equivalente de oxígeno oxiránico contenido en el poliepóxido alifático. Son poliaminas alifáticas sólidas representativas la 1,6-hexanodiamina; 1,10-decanodiamina, y la 1,18-octadecanodiamina; y poliaminas mononucleares representativas, la o,m-fenilenodiamina o p-fenilenodiamina; la 2,4'-toluenodiamina, 3,4'-toluenodiamina o la 2,5-toluenodiamina; la N,N'-difenilenodiamina; N,N'-di-2-naftil-p-fenilenodiamina; diaminofenol; clorhidrato de diaminofenol, 1,2,4-diaminoanisol, y 4-metoxi-6-metil-m-fenilenodiamina; son poliaminas aromáticas representativas polinucleares el bencideno; 2,4-diaminoazobenceno; N,N-difeniletilenodiamina; 4,4'-diaminodifenilsulfona; 2,2'-diamino-4,4'-dinitrodifenilmetano; p,p'-metilenodiamilina; 4,4',4''-trifenilmetano; son aminas aromáticas polinucleares condensadas representativas el 2,3-diaminonaftaleno, 1,8,1,5-diaminonaftaleno, 1,4-diaminoantraquinona y 1,3-diamino-dihidro-antraquinona; y poliaminas heterocíclicas representativas la 2,6-diaminopiridina, 2,4-diamino-6-hidroxiprimidina y 3,6-diamino-9-metilcarbazola.

Puede agregarse ventajosamente un plastificador a la composición, siempre que se desee dar flexibilidad a la nueva composición y cuando la unión se somete a bajas tem-



2 46455

peraturas. El empleo de un plastificador ayuda también a dispersar la poliamina sólida en el poliepóxido alifático. Además, cuando la poliamina está en forma de una poliamina sólida finamente dividida, la poliamina puede mezclarse directamente al poliepóxido alifático; pero como las poliaminas sólidas no siempre pueden obtenerse en el comercio en forma de sólidos finamente divididos, sino que son con frecuencia de naturaleza cristalina y gruesa, resulta ventajoso en esos casos moler o pulverizar la poliamina con el plastificador y agregarla en forma de pasta al poliepóxido alifático.

Entre los plastificadores y modificadores útiles en las composiciones de este invento figuran ésteres orgánicos comunes, inertes (que se utilizan ventajosamente en proporción no mayor de como 10 partes por 100 partes, a base del peso del poliepóxido alifático), como el ftalato de dioctilo, maleato de dibutilo, estearato de butilo, acrilato de octilo, ricinoleato de metilacetilo y fosfato de tricresilo. También se utilizan ventajosamente, en una proporción de como 20 partes por 100 partes del poliepóxido alifático, amidas, tales como la dicianodiamida, las orto-toluenosulfonamidas y para-toluenosulfonamidas, la n-ciclohexil-p-toluenosulfonamida y la acrilamida. Son también útiles, en la proporción de como 40 partes por 100 partes, por peso, del poliepóxido alifático, los compues-



2 46455

5 tos epoxídicos monofuncionales, tales como el epoxi-estearato de butilo, el hidroxí-acetoxi-estearato de butilo, la epoxi-acetoxi-estearina (triglicérido), el epoxi-acetoxi-estearato de isobutilo y el poliacetoxi-estearato de butilo. Sin embargo, siendo monofuncionales estas sustancias, actúan como detenedores de la cadena y hacen que disminuya el peso molecular de la resina curada. Si se desea, estos compuestos epoxídicos monofuncionales pueden hacerse reaccionar previamente con una cantidad suficiente de aminas monofuncionales o polifuncionales, líquidas o sólidas, a fin de formar un producto amínico, y utilizarse este producto como plastificador o disolvente inerte. Cuando se emplea este tipo de producto plastificador es útil mezclar una cantidad suficiente de agente poliamínico sólido con el compuesto epoxídico monofuncional, a fin de hacer reaccionar todo el oxígeno oxiránico contenido en el compuesto, y dejar siempre una cantidad adicional suficiente de hidrógeno amínico para que reaccione con el oxígeno oxiránico contenido en la composición poliepoxídica alifática respecto de la cual ha de actuar como plastificador.

10
15
20
25 Pueden agregarse disolventes inertes en pequeñas cantidades, según se desee, para regular la viscosidad, especialmente cuando la composición va a emplearse como revestimiento. Entre tales disolventes figuran los compuestos aromáticos, ésteres, alcoholes, cetonas y mezclas de los



12 ENE 1955

246455

mismos. Son disolventes inertes típicos, que pueden agregarse ventajosamente en la proporción de como 20 partes por 100 partes, a base del peso, de poliepóxido alifático, cuando la composición va a emplearse como adhesivo: el tolueno, xileno, acetato de n-butilo, acetato de celosolvo, éter etílico, alcohol n-butílico, acetona y metiletilcetona. Sin embargo, cuando la composición va a emplearse como disolvente para revestimientos, puede emplearse el 50 % del peso total de los sólidos. Son también disolventes monoepoxídicos activos, útiles, el óxido de estireno, óxido de benciletileno, óxido de butileno, óxido de diisobutileno, el éter fenilglicidílico y éter alcohilglicidílico, si bien estos disolventes epoxídicos actúan también como detenedores de la cadena, según se observó antes.

También pueden emplearse materiales inertes de carga. En tal concepto puede agregarse mica, alúmina, asbesto y asbestina, vidrio molido, pulverizado o en escamas, polvo metálico, celita y arcillas, hasta los límites que permite la capacidad de esparcimiento del adhesivo. Pueden emplearse ventajosamente hasta 100 partes de material inerte de carga, a base del peso del poliepóxido alifático. Tratándose de ciertas mezclas que contienen plastificadores líquidos que ayudan a disminuir la viscosidad, se han empleado con ventaja cantidades mayores, como, por ejemplo, de 200 a 300 partes del material de carga por 100 partes



2 46455

del poliepóxido alifático. El límite depende, desde luego, hasta cierto punto, de la finura del material de carga y de sus propiedades de absorción.

5 Si bien el invento se describe de acuerdo con ciertas realizaciones especiales que indican los ejemplos que siguen, ha de entenderse que tales realizaciones no limitan el invento en manera alguna y que dentro de los alcances del invento cabe hacer amplias modificaciones en las composiciones aquí descritas y de conformidad con las reivindicaciones respectivas.

10

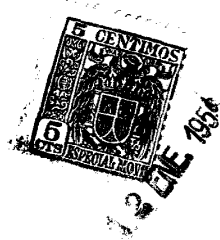
Los ejemplos que siguen ilustran algunos adhesivos preparados de acuerdo con el presente invento, entendiéndose las partes por peso:

EJEMPLO I

	<u>Partes</u>
15 Dióxido de butadieno	100
Versamid 115 (poliamida preparada con etilendodiamina y ácido di-linoleico)	100
Durabilidad en el pote, horas	2 1/2
20 Resistencia a la temperatura ambiente	180 kg/cm ²
Resistencia a la temperatura de 82° C.	133 kg/cm ²

EJEMPLO II

25 Dióxido de butadieno	100
Versamid 115	100
2,4-toluenodiamina	62,6
Durabilidad en el pote, horas	2 1/4
Resistencia a la temperatura ambiente	108 kg/cm ²
Resistencia a la temperatura de 82° C.	37 kg/cm ²



2 46455

5 La resistencia a la tracción de las composiciones de los Ejemplos I y II se indican después de haberse curado durante 168 horas a la temperatura ambiente. El adhesivo se aplica como revestimiento en tiras de lámina de aluminio (que se han limpiado antes) y se traslapan dos tiras revestidas de adhesivo por una distancia predeterminada (1,27 centímetros). Las juntas traslapadas se prensan a la temperatura ambiente durante 168 horas y luego se ensayan para determinar la resistencia a la tracción y al esfuerzo cortante.

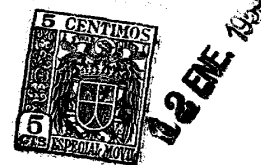
10

Los adhesivos de los ejemplos I y II acusan excelente resistencia a la tracción y al esfuerzo cortante, a una temperatura baja, por ejemplo, de 19° C. Los adhesivos acusan además excelente resistencia al ataque de la humedad, a salpicaduras de sal y disolventes.

15

El cuadro siguiente ilustra otras fórmulas en que se utiliza un equivalente de amina y un equivalente de dióxido de butadieno con Thiokol LP-18, como plastificador, en la proporción de una parte de plastificador por una parte de la composición de butadieno y amina:

20



2 46455

EJ.	NUMERO DE LA FORMULA	AGENTE DE CURADO	DURABILIDAD EN EL POTE	TEMP. AMBIENTE	82°C.
III	1119	o-fenilenodiamina	58,3	1150	735
IV	1121	trietilenotetramina	52,6	735	500
V	1123	m-fenilenodiamina	58,3	705	1170
VI	1128	2,4-toluenodiamina	66,0	1160	965
VII	1129	3,6-diamino-9-metilcarbazola	119,0	745	510
VIII	1130	4,4-diaminodifenilsulfona	134,6	10	15
IX	1131	2,4'-diaminoazobenceno	114,6	505	110
X	1132	2,6-diaminopiridina	59,0	1025	735
XI	1133	2,3-diaminonaftaleno	86,3	335	160

246455



246455

NOTA

En resumen: La Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones que siguen:

- 5 1) Un procedimiento de fabricación de una composición adhesiva que puede curarse a la temperatura ambiente y convertirse en una resina infusible, caracterizado porque interviene un poliepóxido alifático y un agente de curado, constituido por una poliamina o poliamida sólida, derivada de una alcoholeno-diamina y un ácido graso polimerizado.
- 10 2) Un procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque comprende un plastificador.
- 3) Un procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque comprende un disolvente inerte.
- 15 4) Un procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque comprende un material de carga inerte.
- 5) Un procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque el poliepóxido alifático citado en dicha reivindicación, es el dióxido de butadieno.
- 20 6) Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA COMPOSICION ADHESIVA QUE PUEDE CURARSE A LA TEMPERATURA AMBIENTE Y CONVERTIRSE EN UNA RESINA INFUSIBLE".

25 Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de doce páginas escritas a máquina.

Madrid, 12 de enero de 1959

ALFONSO UNGRIA