

ANO 1959

Expediente núm.



246459

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 QUE PUEDE CURARSE A LA TEMPERATURA AMBIENTE,
CONVIRTIENDOSE EN UNA SUSTANCIA INFUSIBLE O INSOLUBLE.

Nº 11972

Agente Sr. UNGRIA



56:142-3-4

2 46459

Spain

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, Penn
5 sylvania, Estados Unidos, por "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA COMPOSICION QUE PUEDE CURARSE A LA TEMPERATURA AMBIENTE, CONVIRTIENDOSE EN UNA SUSTANCIA INFUSIBLE E INSOLUBLE".

Inventores: William Edward St. Clair y Roy Hepwort Moul,
10 ambos de nacionalidad norteamericana.

Prioridad: De la solicitud norteamericana Ser. 708.405, 708.406 y 708.407, del 13 de enero de 1958.

- - - -

15 Este invento se refiere a composiciones que se curan a la temperatura ambiente, formando materias resinosas in solubles, infusibles, de gran tenacidad, que pueden utili zarse como adhesivos, como compuestos adecuados para recu brimiento aislador y como resinas de encapsular, revesti mientos de superficies, lo mismo que para vaciado en mol-
20 des.

Se sabe que las resinas apoxídicas, como las que se pre paran con bisfenoles y epiclrorohidrina o las que se for man con haloepoxialcanos y resinas de fenol-alde hido, reac cionan a elevadastemperaturas con compuestos como las ami nas, que contienen un átomo de hidrógeno reactivo, dando
25



2 46459

lugar a la formación de resinas insolubles e infusibles. Pero sólo los agentes de curado constituidos por poliaminas líquidas, que se sepa, reaccionan con tales resinas epoxídicas y son capaces de formar, a la temperatura ambiente, resinas epoxídicas insolubles e infusibles. Ha sido, pues, un descubrimiento sorprendente el de que el éter diglicídílico de resorcinol y las resinas alcoxiepoxídicas de fenol-aldehído son susceptibles de formar, a la temperatura ambiente, enlaces reticulares con poliaminas sólidas, produciendo una resina insoluble e infusible.

El invento consiste, pues, en una composición que puede curarse a la temperatura ambiente y convertirse en una resina insoluble e infusible, que contiene éter diglicídílico de resorcinol o una resina alcoxiepoxídica de fenol-aldehído, fusible, y una poliamina sólida. Las composiciones pueden contener, de preferencia, un plastificador, que da flexibilidad a la composición curada. También pueden hallarse presentes disolventes y materiales de carga.

Es también sorprendente el hecho de que las materias resinosas resultantes poseen mayor tenacidad y dureza que las materias formadas de acuerdo con el procedimiento del arte anterior, según el cual el curado se efectúa a altas temperaturas. La composición preparada con arreglo a este invento es de mucho mayor utilidad en cuanto que la dura-



2 4645 9

5 bilidad de la mezcla en el pote (es decir, el período durante el cual puede emplearse o aplicarse la mezcla después de efectuada) es mucho más prolongada que la de las composiciones que contienen poliaminas líquidas en concepto de agentes de curado.

La resina curada acusa gran adhesión, alta resistencia a la tracción y a la acción de altas temperaturas, lo mismo que resistencia a la acción de la humedad, de disolventes y sustancias químicas.

10 Las composiciones de este invento pueden curarse en las condiciones ambientes y su durabilidad en el pote es de utilidad comercial y notablemente larga. Las composiciones tienen una durabilidad en el pote que varía de como media hora a veinticuatro horas, dependiendo la durabilidad de la determinada poliamina sólida que se emplea. La dificultad que se presenta con las resinas epoxídicas del arte anterior estriba en que experimentan poco o ningún curado a la temperatura ambiente durante varios días y aun semanas, cuando se emplea una poliamina sólida.

20 Las composiciones de este invento son especialmente útiles como adhesivos destinados a unir o cementar materiales, como la madera, el vidrio, los metales, el caucho, los plásticos (excepción hecha de aquellos polímeros que presentan superficies no polares, como el polietileno, Teflon y Kel-F), materias textiles, como el nylon, algodón, asbes-

25



2 46459

to, vidrio en fibras, rayón, productos sintéticos, etc.,
y mezclas o combinaciones de las materias indicadas. Es-
tas composiciones sirven para unir entre sí, a las tempe-
raturas ambientes, todos los materiales que presentan su-
5 superficies polares, produciendo altas resistencias adhesi-
vas y cohesivas. En realidad, la resistencia de la unión
que proporcionan las composiciones adhesivas de este in-
vento puede ser mayor que la resistencia del material mis-
mo que se une; cuando la madera se une de ese modo a la
10 madera, al metal, vidrio o caucho y se somete a esfuerzos,
es un hecho muy frecuente que la madera falle de modo vir-
tualmente completo, sin que falle la composición adhesiva,
o bien, si la madera es más resistente que el otro subs-
trato, por ejemplo, cuando se emplea el caucho o una mate-
15 ria textil, se produce una falla de 100 % en el caucho o
materia textil o puede fallar una parte de cada substrato,
pero el adhesivo queda esencialmente sin afectar. Las
uniones de metal a metal dan medida de la verdadera resis-
tencia adhesiva y cohesiva de la línea de unión, por cuan-
20 to en este tipo de unión el adhesivo sufre en verdad rup-
turas a consecuencia del esfuerzo a que se le somete. Así,
pues, en todos los ejemplos subsiguientes se consignan la
resistencia a la tracción y al esfuerzo cortante de unio-
nes de metal con metal, pero ha de entenderse que ello no
25 debe interpretarse en manera alguna como limitación de los

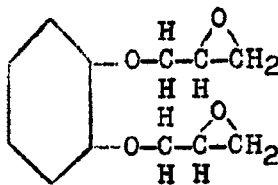


246459

alcances del invento. Los adhesivos que se forman con las composiciones de este invento acusan excelente resistencia a la tracción y al esfuerzo cortante a una temperatura baja, por ejemplo de -55° C. Poseen, además, una resistencia excepcionalmente alta al ataque de la humedad, del agua salada, de disolventes, sustancias químicas, álcalis, ácidos, y excelente resistencia al calor y a la ruptura bajo carga eléctrica. En realidad, hasta donde puede determinarse, la nueva composición, una vez curada, es insoluble en todos los disolventes comunes.

Acerca del éter diglicidílico de resorcionol trataron E. Fourneau y otros autores en el J. Pharm. Chem., 18, 185-91, 1953. El éter diglicidílico de resorcinol, químicamente puro, tiene las propiedades siguientes:

Fórmula estructural:



Fórmula empírica:

$C_{12}H_{14}O_4$

Peso molecular:

222,23

Aspecto físico:

Sólido blanco, que presenta cristales en forma de aguja en grupos a manera de rosetas, no pleocromáticos y dotados de birrefringencia.



2 4645 9

Punto de fusión: 49,5 a 50,5° C.
Punto de ebullición: 162 a 165° C., a la presión de 0,5 milímetros.
Índice de refracción: n_D^{24} - 1,5394
Contenido de oxígeno oxiránico: 14,4 %.

5

El contenido de oxígeno oxiránico se refiere al átomo de oxígeno de los grupos epoxi 1,2.

El éter diglicidílico de resorcinol de calidad técnica que vendemos tiene las propiedades siguientes:

10

Aspecto físico: Líquido de color pajizo, que deposita cristales lentamente al guardarse a la temperatura ambiente.

Peso molecular medio: 225 a 235.

Viscosidad: A la temp. de 25° C., 250 a 550 centipoises. Escala de Gardner-Holdt, J. T.

15

Peso específico: 24/4, 1,2190 a 1,2250

Índice de refracción: n_D^{24} , 1,5405 a 1,5420

Punto de solidificación: 15° C., aproximadamente

Punto de ebullición: 151 a 153° C., a una presión de 0,11 a 0,12 milímetros de mercurio.

20

Punto de inflamación: 106,6° C., ASTM D-93-52

Contenido de oxígeno oxiránico: 12,5 a 13,5 %

Índice epoxi: equivalencia de oxígeno oxiránico por 100 g., 0,78 a 0,84.

Valor epoxídico: Epoxi x 43, 33,5 a 36

25

Peso de equivalente epoxi: número de RDGR* por 1 g. de equiv. de epóxido, 120 a 130

* Eter diglicidílico de resorcinol.



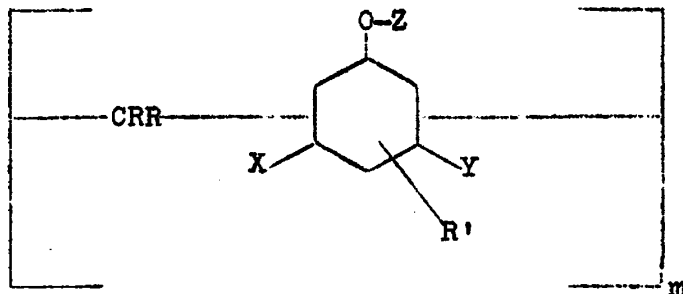
2 4645 9

12 ENE 1954

El éter diglicídico de resorcínol adecuado para emplearse en la composición puede variar en calidad entre puro e impuro.

Entre las resinas de epoxialcoxi-fenol-aldehído útiles en este invento figuran las resinas consistentes en el producto de reacción de una sal de un metal alcalino con una resina de alcoholfenol-aldehído fusible, preparada mediante reacción de un alcoholfenol con una proporción de 0,5 a 0,8 mol de un aldehído, con un haloepoxialcano, y resinas de clorofenol-aldehído fusibles que se han hecho reaccionar con un haloepoxialcano. Entre otras resinas pueden citarse las que se preparan haciendo reaccionar resinas de fenol-aldehído no sustituidas, eterificadas con un haloepoxialcano. Las resinas abarcan además las resinas de epoxialcoxi-fenol-aldehído preparadas con resinas fusibles de fenol-aldehído orto- o para-sustituidas, que contienen mayores cantidades de aldehído por mol de fenol.

Las resinas de epoxialcoxi-fenol-aldehído pueden representarse por medio de la siguiente fórmula:





2 46459

5 en la cual R y R'' corresponden a sustituyentes iguales o diferentes, siendo cada uno de ellos un sustituyente escogido de entre el grupo que abarca hidrógeno, los radicales alcoholo, alcoholeno, arilo, aralcoholo, alcarilo, cicloalcoholo y furilo; X y Y representan sustituyentes escogidos de entre el grupo que abarca hidrógeno, cloro, y los radicales alcoholo e hidroxilo; R' representa un sustituyente escogido de entre el grupo que abarca hidrógeno, cloro, y los radicales alcoholo, arilo, aralcoholo y alcarilo;

10 m corresponde a un entero que tiene un valor de 3, por lo menos; Z representa un sustituyente que consiste en hidrógeno o grupos epoxialcoholo que contienen no más de 10 átomos de carbono, siendo uno, por lo menos, de los sustituyentes Z de la cadena polimérica, un grupo epoxialcoholo;

15 derivándose las unidades monoméricas de dicho polímero, de un aldehído y de un fenol que guardan una relación molar de 0,3 a como 3 moles de aldehído por mol de fenol; con la salvedad de que cuando la relación molar entre el aldehído y el fenol excede de como 0,8, el fenol debe ser un fenol orto-sustituído o para-sustituído, a fin de poder obtener

20 una resina de fenol-aldehído fusible. El polímero tiene una relación de 1, a lo más, entre el grupo epoxi y el grupo fenol.

25 Estas resinas de epoxialcoxifenol-aldehído del presente invento, las llamadas resinas poliepoxídicas, se dis-



2 46459

5 tinguen de las diepoxídicas en que la funcionalidad o equivalencia epoxídica depende del número de grupos hidroxilo fenólico de que se dispone para la eterificación y, por consiguiente, del peso molecular de la resina de fenol-aldehído. La resina de fenol-aldehído debe contener por lo menos 3 y, preferiblemente, 5 grupos fenólicos, por lo menos, por molécula. Como se comprenderá, la funcionalidad media es considerablemente más alta que la difuncionalidad de los diepóxidos.

10 Tanto las resinas de poliepoxialcoxifenol-aldehído del presente invento como las resinas diepoxídicas del arte anterior reaccionan con compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, que se condensan con los grupos de oxígeno oxiránico que se describen aquí como agentes de curado, formando composiciones de peso molecular más alto. Con los agentes de curado que contienen dos centros reactivos, las resinas del arte anterior tienden a formar condensados de cadenas lineales largas. Por otra parte, las resinas del presente invento, a causa de la pluralidad de grupos epoxi contenidos en la molécula corriente reaccionan fácilmente como agentes de curado difuncionales, formando estructuras muy compactas de tres dimensiones.

25 Entre los fenoles sustituidos con hidrocarburos que tienen dos posiciones disponibles - orto o para - por grupo hidroxilo fenólico, capaces de producir resinas fusibles



2 46459

5 adecuadas para la preparación de las resinas epoxialcoxi-
arílicas figuran el o-cresol y p-cresol, o-etilfenol y
p-etilfenol, o-isopropilfenol y p-isopropilfenol, o-tercia-
rio-butilfenol y p-terciario-butilfenol, o-secundario-bu-
tilfenol y p-secundario-butilfenol, o-amilfenol y p-amilfe-
10 nol, o-octilfenol y p-octilfenol, o-nonilfenol y p-nonilfe-
nol, etc., el 2,5-xilenol, 3,4-xilenol, 2,5-dietilfenol,
3,4-dietilfenol, 2,5-diisopropilfenol, 4-metilresorcinol,
4-etilresorcinol, 4-isopropilresorcinol, 4-terciario-butil-
resorcinol, etc., el o-bencilfenilfenol y p-bencilfenilfe-
nol, o-fenetilfenol y p-fenetilfenol, o-fenilfenol y p-fe-
nilfenol, o-tolilfenol y p-tolilfenol, o-xililfenol y p-xi-
lilfenol, o-ciclohexilfenol y p-ciclohexilfenol, o-ciclo-
pentilfenol y p-ciclopentilfenol, ect., 4-fenetilresorci-
15 nol, 4-tolilresorcinol y 4-ciclohexilresorcinol.

Entre los diversos fenoles cloro-sustituídos que
pueden emplearse en la preparación de resinas de fenolal-
dehido adecuadas para la preparación de las resinas epoxi-
alcoxiarílicas figuran el o-clorofenol y p-clorofenol,
20 2,5-diclorofenol, 2,3-diclorofenol, 3,4-diclorofenol,
2-cloro-3-metilfenol, 2-cloro-5-metilfenol, 3-cloro-2-me-
tilfenol, 5-cloro-2-metilfenol, 3-cloro-4-metilfenol,
4-cloro-3-metilfenol, 4-cloro-3-etilfenol, 4-cloro-3-iso-
propilfenol, 3-cloro-4-fenilfenol, 3-cloro-4-clorofenil-
25 fenol, 3,5-dicloro-4-metilfenol, 3,5-dicloro-5-metilfenol,



2 46459

3,5-dicloro-2-metilfenol, 2,3-dicloro-5-metilfenol, 2,5-dicloro-3-metilfenol, 3-cloro-4,5-dimetilfenol, 4-cloro-3,4-dimetilfenol, 2-cloro-3,5-dimetilfenol, 5-cloro-2,3-dimetilfenol, 5-cloro-3,4-dimetilfenol, 2,3,5-triclorofenol, 3,4,5-triclorofenol, 4-clororesorcinol, 4,5-diclororesorcinol, 4-cloro-5-metilresorcinol y 5-cloro-4-metilresorcinol.

Entre los fenoles típicos que tienen más de dos posiciones, orto y para, por grupo hidroxilo fenólico y que pueden aprovecharse, por lo tanto, para la condensación y que, mediante condensación regulada pueden utilizarse también en la obtención de resinas fusibles adecuadas para la preparación de las resinas poliepoxialcoxiarílicas que resultan a su vez apropiadas para utilizarse en el presente invento pueden citarse: el fenol, m-cresol, 3,5-xilenol, m-etilfenol y m-isopropilfenol, m,m'-dietilfenol y m,m'-diisopropilfenol, los m-butilfenoles, m-amilfenoles, m-octilfenoles, m-nonilfenoles, el resorcinol, 5-metilresorcinol, 5-etilresorcinol, etc.

Como agentes de condensación puede emplearse cualquier compuesto que contenga un grupo carbonilo que se condense con el determinado fenol que se utiliza, inclusive el formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, heptaldehído, ciclohexanona, metilciclohexanona, ciclopentanona, benzaldehído, y benzaldehído nuclear sus-



12

2 4645 9

5 tituido con alcohol, tal como el aldehido tóluico, etc.,
naftaldehido, furfuraldehido, glioxal, acroleína, etc., o
compuestos capaces de engendrar aldehidos, como el para-
formaldehido, la hexametenotetramina, etc. También se
pueden emplear los aldehidos o las cetonas en forma de una
solución como, por ejemplo, la formalina, que se obtiene en
el comercio.

10 Si bien los éteres glicidílicos, como los derivados
de la epíclorohidrina, son especialmente útiles para llevar
este invento a la práctica, también son adecuadas las resi-
nas epoxialcoxiarílicas que contienen grupos epoxialcoxi de
mayor número de átomos de carbono. Estas se preparan em-
pleando, en vez de la epíclorohidrina, los cloruros o bro-
muros representativos correspondientes de epoxialcanos,
15 tales como el 1-cloro-2,3-epoxibutano, 1-cloro-3,4-epoxi-
butano, 2-cloro-3,4-epoxibutano, 1-cloro-2-metil-2,3-epoxi-
propano, 1-bromo-2,3-epoxipentano, 2-clorometil-1,2-epoxi-
butano, 1-bromo-4-etil-2,3-epoxipentano, 4-cloro-2-metil-
2,3-epoxipentano, 1-cloro-2,3-epoxioctano, 1-cloro-2-metil-
20 2,3-epoxioctano, ó 1-cloro-2,3-epoxidecano.

25 El número de grupos glicídilo u otros grupos epoxi-
alcohol que debe agregarse depende de las propiedades que
se desean obtener en el producto final. Se obtienen a me-
nudo propiedades adecuadas cuando se efectúa mucho menos
de una sustitución completa de grupos hidroxilo con grupos



2 46459

epoxialcoxi. Tratándose de resinas de fenol-aldehido de peso molecular más alto, resulta a menudo conveniente reemplazar sólo una parte de los grupos hidroxilo con cadenas alcohólicas que contienen grupos epoxi y mantener libres algunos grupos hidroxilo para que puedan seguir reaccionando. Si se desea, la conversión de los grupos hidroxilo restantes puede efectuarse, mediante reacciones obvias, ya sea antes de la eterificación con grupos epoxialcoxi, o después del paso de eterificación. La cuantía en que se reemplazan los grupos hidroxilo con grupos epoxialcoxi está regulada por la cantidad del álcali que se añade a la resina fenol-aldehido previamente formada, en un exceso de haloepoxialcano.

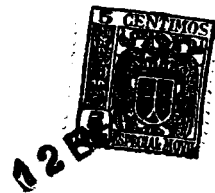
Los agentes de curado que son útiles en las composiciones del presente invento, abarcan compuestos polifuncionales que contienen grupos capaces de reaccionar con grupos epoxi, como las aminas y las amidas. Evidentemente la elección específica de agentes de curado que contienen hidrógeno activo depende de la durabilidad en el pote que se desea (el período de durabilidad útil de los componentes mezclados durante el cual pueden emplearse o aplicarse después de mezclados) y de las propiedades finales que quieren darse a la sustancia curada. Los compuestos representativos que pueden emplearse, ya sean solos o en mezclas de los mismos son la N-aminopropilmorfolina, 2,2-aminoetilamino-



2 4 6 4 5 9

etanol, poliglicolamina, trietilenotetramina, toluenodiamina, dietilenotriamina, toluenodiamina en anilina, "Versamid" (ácidos grasos dimerizados y trimerizados, que se han hecho reaccionar con poliaminas), como, por ejemplo, la etilendiamina, tetraetilenopentamina, pentaetilenohexamina, metilaminopropilamina e isopropilaminopropilamina.

Son agentes de curado útiles en las composiciones del presente invento las poliaminas sólidas de la clase de compuestos alifáticos, aromáticos mononucleares, aromáticos polinucleares, aromáticos polinucleares condensados y compuestos heterocíclicos (siendo las poliaminas los compuestos de tales clases que contienen dos o más átomos de nitrógeno que llevan unidos uno o más átomos de hidrógeno, denominado "hidrógeno amínico", aprovechables para la reacción con el oxígeno oxiránico de la resina de epoxialcoxifenol-aldehído). La concentración de la poliamina contenida en la composición está convenientemente comprendida dentro de los límites de 0,8 a 1,4 equivalentes de hidrógeno amínico de la resina de epoxialcoxifenol-aldehído. Son poliaminas alifáticas sólidas representativas: la 1,6-hexanodiamina; 1,10-decanodiamina; y 1,18-octadecanodiamina; son poliaminas mononucleares representativas: la orto-, meta- o para-fenilendiamina; N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina; diaminofenol; clorhidrato de diaminofenol; 2,4-diaminoani-



2 46459

sol y 4-metoxi-6-metil-m-fenilenodiamina; son poliaminas aromáticas polinucleares representativas: el bencideno; 2,4-diaminoazobenceno; N,N'-difeniletilenodiamina; 4,4'-diaminodifenilsulfona; 2,2'-diamino-4,4'-dinitrodifenilmetano; p,p'-metilenodiamilina; y 4,4',4''-trifenilmetano; son aminas aromáticas polinucleares condensadas representativas: el 2,3-diaminonaftaleno; 1,8-diaminonaftaleno, 1,5-diaminonaftaleno, 1,4-diaminoantraquinona y 1,3-diamino-dihidroxiantraquinona; y son poliaminas heterocíclicas representativas: 2,6-diaminopiridina, 2,4-diamino-6-hidroxipiridina, y el 3,6-diamino-9-metilcarbazol.

Resulta ventajoso agregar un plastificador cuando se desea que la nueva composición tenga flexibilidad y la unión va a someterse a la acción de bajas temperaturas.

El plastificador ayuda también a dispersar la poliamina sólida en el éter diglicídico de resorcinol o en la resina de expoxialcoxifenol-aldehído. Además cuando la poliamida se halla en forma de poliamina sólida finamente dividida, ésta puede mezclarse directamente con el éter diglicídico de resorcinol o con la resina de expoxialcoxifenol-aldehído; pero como las poliaminas sólidas no siempre pueden obtenerse en el comercio en forma de sólidos finamente divididos, sino que suelen ser de naturaleza cristalina, con cristales gruesos, es conveniente en tales casos triturar o moler la poliamina con el plastifi-



2 46459

5 cador y agregar esta mezcla en forma de pasta al éter diglicídico de resorcinol líquido o a la resina de epoxialcooxifenol-aldehído. Además, las pastas que se forman mezclando de antemano la amina sólida con un plastificador pueden emplearse con el éter diglicídico de resorcinol sólido o con la resina de epoxialcooxifenol-aldehído, así como con el éter diglicídico crudo líquido o con la resina de fenol-aldehído cruda líquida.

10 Entre los plastificadores y modificadores que resultan útiles en las composiciones de este invento figuran los ésteres orgánicos comunes inertes (que se emplean ventajosamente en la proporción de no más de como 10 partes por 100 partes, a base del peso del éter diglicídico de resorcinol o de la resina epoxialcooxifenol-aldehído), tales como el ftalato de dioctilo, maleato de dibutilo, estearato de butilo, acrilato de octilo, ricinoleato de metilo, ricinoleato de acetilo, y fosfato de tricresilo. También se emplean convenientemente en una proporción de como 20 partes por 100 partes de éter diglicídico de resorcinol o de resina de epoxialcooxifenol-aldehído, amidas tales como la diciandiamida, ortho-toluenosulfonamidas y para-toluenosulfonamidas, n-ciclohexil-p-toluenosulfonamida y acrilamida. Son útiles también en la proporción de como 40 por 100 partes por peso del éter diglicídico de resorcinol o de la resina epoxialcooxifenol-aldehído, los

15

20

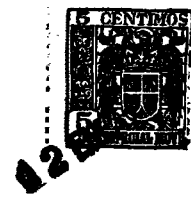
25



2 46459

5 compuestos epoxídicos monofuncionales, como el epoxiestearato de butilo, hidroxiacetoxiestearato de butilo, epoxiacetoxiestearina (triglicérido), epoxiacetoxiestearato de isobutilo, y poliacetoxiestearato de butilo. Pero estos
10 compuestos, siendo monofuncionales, actúan en calidad de detenedores de la cadena y reducen el peso molecular de la resina curada. Si se desea, pueden hacerse reaccionar de antemano estos compuestos epoxídicos monofuncionales con suficiente cantidad de aminas monofuncionales o polifun-
15 cionales, líquidas o sólidas, a fin de formar un producto amínico, y emplearse este producto como plastificador o disolvente inerte. Con este plastificador que constituye en sí un producto es útil mezclar una cantidad suficiente de un agente constituido por una poliamina sólida con el
20 compuesto epoxídico monofuncional, a fin de hacer reaccionar todo el oxígeno oxiránico contenido en el compuesto, y dejar con todo una cantidad suficiente de hidrógeno amínico adicional para que reaccione con el oxígeno oxiránico contenido en la composición diglicídica de resorcinol o
25 en la composición de resina de epoxialcoxifenol-aldehído con la que se va a emplear en calidad de plastificador.

Las composiciones de este invento pueden modificarse también mediante la adición de resinas fenólicas. La resina fenólica líquida permite el empleo de una resina de epoxialcoxifenol-aldehído líquida, y las resinas fenólicas



2 46459

sólidas ayudan a disminuir la viscosidad y a prologar la durabilidad en el pote de la composición, sin disminución, y a veces con aumento, de la resistencia final, especialmente por lo que respecta a la resistencia al calor.

5 Pueden agregarse disolventes inertes en pequeñas cantidades, según se desee, para regular la viscosidad, especialmente cuando la composición se va a aplicar en forma de revestimiento. Entre los disolventes referidos figuran compuestos aromáticos, ésteres, alcoholes, cetonas y mez-

10 clas de estos compuestos. Son disolventes inertes típicos, que pueden agregarse ventajosamente en la proporción de como 20 partes por 100 partes, a base del peso, del éter diglicídico de resorcinol o de la resina de epoxialcoxi-

15 fenol-aldehído, cuando la composición va a utilizarse como adhesivo, el tolueno, xileno, acetato de n-butilo, acetato de celosolvo (éter monoetílico del etilenoglicol), éter etílico, alcohol n-butílico, acetona y metiletilcetona. Sin embargo, cuando la composición se va a emplear como

20 disolvente de revestimientos, pueden utilizarse hasta 50 % del peso total de los sólidos. Son útiles también los disolventes monoepoxídicos activos, como el óxido de estireno, el óxido de benciletileno, el óxido de butileno, el óxido de diisobutileno, el éter fenilglicídico y el éter alcoholglicídico, si bien estos disolventes epoxídicos

25 actúan también como detenedores de la cadena, según se explicó antes.

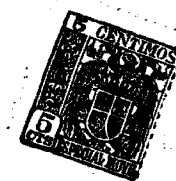


2 46459

5 Puede ser conveniente a veces modificar más las nuevas composiciones de este invento mediante la adición de resinas fenólicas. Por ejemplo, pueden emplearse resinas fenólicas líquidas con una resina de epoxialcoxifenol-aldehido; y las resinas fenólicas sólidas ayudan a regular la viscosidad y a prolongar la durabilidad en el pote, sin disminución, y a menudo con aumento, de la resistencia, especialmente por lo que respecta a la resistencia al calor.

10 También pueden agregarse hasta el límite que permite la capacidad de esparcimiento del adhesivo, materias de carga inertes, como la mica, el aluminio, asbesto, asbestina, vidrio molido, pulverizado o en escamas, polvo de metal, celita y arcillas. Tratándose de adhesivos, pueden
15 emplearse ventajosamente hasta 100 partes de materiales de carga inertes, a base del peso de la resina de epoxialcoxifenol-aldehido. En el caso de mezclas que contienen disolventes líquidos que ayudan a reducir la viscosidad, pueden emplearse cantidades mayores, en proporciones de hasta
20 200 a 300 partes de material de carga por 100 partes de resina; el límite depende en gran parte, desde luego, de la finura y de las propiedades de absorción del material de carga.

25 La concentración de la poliamina varía entre los límites de 0,8 a 1,4 por equivalente del oxígeno oxiránico



24459

contenido en el éter diglicídilico de resorcinol o de la resina de epoxialcoxifenol-aldehido.

Los siguientes Ejemplos ilustran los adhesivos que se preparan de acuerdo con el presente invento, expresándose las partes por peso:

Ejemplo 1

5 A 100 gramos de éter diglicídilico de resorcinol se agregan 20 gramos de Versamid 115 (poliamida derivada de etilendiamina y ácido dilinoleico), para formar un componente de la composición. A 23,5 partes de toluenodiamina, 10 finamente dividida, se agregan 23,5 partes de Thiokol LP-8 (un polisulfuro de polietileno), para formar otro componente de la composición. Estas dos mezclas componentes se mezclan luego entre sí, para proporcionar un adhesivo que 15 tiene una durabilidad en el pote de como 15 horas a la temperatura ambiente. El adhesivo se aplica en forma de revestimiento a tiras de chapa de aluminio que se han limpiado previamente y las dos tiras revestidas con adhesivo se traslapan en una distancia predeterminada, de 12,7 mm. 20 Las juntas traslapadas se prensan, a la temperatura ambiente, durante 168 horas. Las juntas se ensayaron a fin de determinar la resistencia a la tracción y al esfuerzo cortante, hallándose que su resistencia al esfuerzo cortante dera de 129,35 kilogramos por centímetro cuadrado. 25 Se ensayó una segunda junta de manera semejantes, a



2459

la temperatura de 82° C., y se halló que su resistencia al esfuerzo cortante era de 111,42 kilogramos por centímetro cuadrado.

5 En los ejemplos que siguen, se mezcló la poliamina con una cantidad igual de plastificador líquido y esta pasta se agregó al éter diglicídico de resorcinol en la proporción indicada, para formar la composición.

Ejemplo 2

	<u>Componentes</u>	<u>Partes</u>
10	Eter diglicídico de resorcinol	100
	Resina de fenol-formaldehído líquido (Varcum 8121)	5
	Thiokol LP-8	23,5
	2,4-toluenodiamina	23,5

Propiedades

15	Durabilidad en el pote, horas	7
	Resistencia, a la temperatura ambiente	135,32 kg/cm ²
	Resistencia a 82° C.	112,12 kg/cm ²

Ejemplo 3

	<u>Componentes</u>	<u>Partes</u>
20	Eter diglicídico de resorcinol	100
	Diciandiamida	3
	Thiokol LP-8	23,5
	2,4-toluenodiamina	23,5



2 46459

Propiedades

Durabilidad en el pote, horas	9,3
Resistencia, a la temperatura ambiente	141,65 kg/cm ²
Resistencia a 82° C.	99,68 kg/cm ²

5

Ejemplo 4

Componentes

Partes

Eter diglicidílico de resorcinol

100

Resina de fenol-formaldehido
(Bakelita BR-234)

5

10

Thiokol LP-8

23,5

2,4-toluenodiamina

23,5

Propiedades

Durabilidad en el pote, horas	8
Resistencia, a la temperatura ambiente	199,3 kg/cm ²
Resistencia a 82° C.	136,38 kg/cm ²

15

Ejemplo 5

Componentes

Partes

Eter diglicidílico de resorcinol

100

Poliacrilamida

10

20

Thiokol LP-8

23,5

2,4-toluenodiamina

23,5

Propiedades

Durabilidad en el pote, horas	8,0
Resistencia a la temperatura ambiente	119,0 kg/cm ²
Resistencia a la temperatura de 82° C.	141,2 kg/cm ²

25



2 46459

Ejemplo 6

<u>Componentes</u>	<u>Partes</u>
Eter diglicidilico de resorcinol	100
Resina de cresol (IC/2,0 F catalizada con una base)	5
5 Thiokol LP-8	23,5
2,4-toluenodiamina	23,5
<u>Propiedades</u>	
Durabilidad en el pote, horas	9,5
10 Resistencia a la temperatura ambiente	114,94 kg/cm2
Resistencia a la temperatura de 82° C.	108,26 kg/cm2

Ejemplo 7

<u>Componentes</u>	<u>Partes</u>
Eter diglicidilico de resorcinol	100
15 Resina de resorcinol-formaldehido (Penceolite B-16)	5
Thiokol LP-8	23,5
2,4-toluenodiamina	23,5
<u>Propiedades</u>	
Durabilidad en el pote, horas	5,3
Resistencia, a la temperatura ambiente	123,93 kg/cm2
Resistencia a la temperatura de 82° C.	181,0 kg/cm2

25 Se repitieron los Ejemplos 1 a 7, pero sin los modificadores.



2 46459

La durabilidad en el pote fué de 0,2 a 18 horas, variando la resistencia a la temperatura ambiente desde una resistencia baja, de 63,27 kg/cm², hasta 210,9 kg/cm², y a la temperatura de 82° C., de 28,12 kg/cm² a 140,6 kg/cm².

La resistencia a la tracción de los Ejemplos 1 a 7, se determinó después de 168 horas de curado a la temperatura ambiente. El adhesivo se aplica en forma de revestimientos sobre tiras de chapa de aluminio (que se han limpiado previamente) y las dos tiras revestidas de adhesivo se traslapan en una distancia predeterminada (12,7 mm.). Las juntas traslapadas se prensaron a la temperatura ambiente durante 168 horas y se ensayaron para determinar la resistencia a la tracción y al esfuerzo cortante.



243459

La durabilidad en el pote fué de 0,2 a 18 horas, variando la resistencia a la temperatura ambiente desde una resistencia baja, de 63,27 kg/cm², hasta 210,9 kg/cm², y a la temperatura de 82° C., de 28,12 kg/cm² a 140,6 kg/cm².

5

La resistencia a la tracción de los Ejemplos 1 a 7, se determinó después de 168 horas de curado a la temperatura ambiente. El adhesivo se aplica en forma de revestimientos sobre tiras de chapa de aluminio (que se han limpiado previamente) y las dos tiras revestidas de adhesivo se traslapan en una distancia predeterminada (12,7 mm.). Las juntas traslapadas se prensaron a la temperatura ambiente durante 168 horas y se ensayaron para determinar la resistencia a la tracción y al esfuerzo cortante.

10



246459

Ej. No.	Agente de curado	Partes de EDGR*	Horas	Ensayo a temp. ambiente	Ensayo a 82°C.
				Resistencia de las juntas curadas 168 hrs. a temp. ambiente, kg/cm ²	
8	1,6-hexanodiamina	23,0	0,2	111,07	69,80
9	1,10-decanodiamina	34,2	0,4	122,53	82,25
10	1,18-octadecanodiamina	71,13	0,6	115,32	67,48
11	m-fenilenodiamina	21,46	7,5	85,75	79,43
12	3,4-toluenodiamina	24,25	5,5	102,98	90,33
13	2,4-diaminofenol	24,64	6,4	101,58	85,06
14	2,4-diaminoazobenceno	42,13	8,5	121,12	76,27
15	4,4'-diaminodifenilsulfona	49,49	11,5	88,92	99,82
16	4,4',4''-triaminotrifenilmetano	48,23	2,5	113,18	57,29
17	2,3-diaminonaftaleno	31,76	7,6	81,89	86,46
18	1,5-diaminoantraquinona	47,29	6,5	83,30	115,29
19	1,4-diaminodihidroantraquinona	53,64	7,8	109,87	114,09
20	2,6-diaminopiridina	21,64	8,6	93,14	81,05
21	2,4-diamino-6-hidroxiimidina	25,00	6,8	100,73	74,86
22	3,6-diamino-9-metilcarbazol	45,31	5,8	87,52	76,97

* EDGR = Eter diglicidílico de resorcinol.

La viscosidad de las composiciones arriba indicadas puede disminuirse mediante el empleo de disolventes y plastificadores adecuados, tales como los enumerados arriba y aplicarse las composiciones en forma de película a superficies polares, proporcionando revestimientos protectores para las mismas o bien emplearse como resinas de encapsular. Las composiciones pueden vaciarse en moldes apropiados, donde ser curan y forman piezas moldeadas.



Ejemplo 23

5 A 10 partes de una resina de poxialcoxifenol-al-
dehido, que tiene un contenido de oxígeno oxiránico de
7,7 % y un punto de suavización de como 65° C. correspon-
diente a la resina madre de o-cresol, se agregó una parte
de Thiokol LP-8 (un polisulfuro de polietileno) en calidad
de plastificador, y 1,39 partes de 1,6-hexanodiamina, en
forma finamente dividida. A las dos tiras de chapa de
10 aluminio, previamente limpiadas, se les aplicó un revesti-
miento de la composición adhesiva resultante y se traslapa-
ron las dos hojas en una distancia predeterminada, de 12,7
mm. La juntura traslapada se prensó a la temperatura am-
biente durante 168 horas, luego se ensayó para determinar
15 la resistencia a la tracción y al esfuerzo cortante a la
temperatura ambiente y se halló que tenía una resistencia
al esfuerzo cortante de 46,74 kg/cm². Una segunda juntura,
efectuada de modo semejante, se curó durante siete días a
la temperatura ambiente y la composición formó en las tres
20 tiras metálicas un adhesivo duro, tenaz, infusible e inso-
lubre.

25 En cada uno de los Ejemplos tabulados siguientes se
mezclaron 10 partes de la resina de epoxialcoxifenol-al-
dehido, del tipo indicado en este Ejemplo, y una parte de
Thiokol LP-8, como plastificador, con diversas poliaminas,
en calidad de agentes de cura.



240459

Clase de aminas empleadas en la preparación del adhesivo

Fórmula	Componentes de la fórmula del adhesivo (gramos)		Resistencia media a la tracción a la temp. ambiente (kg.cm ²)
	Amina empleada	Partes de amina	
Ej. 24	Toluenodiamina	1,49	50,61
Ej. 25	Metafenileno	1,49	47,10
Ej. 26	Tetramida-trifenolmetano	1,48	50,96
Ej. 27	Diaminocarbazol-3,6-diamina	1,31	52,72
Ej. 28	Metilcarbinol		64,67
Ej. 29	Diaminonaftaleno	2,85	70,30

Se empleó la resina epoxídica No. 475-112 (7,7 % de oxígeno oxiránico; punto de suavización de como 45° C. correspondiente a la resina madre de o-cresol.

El cuadro preinserto ilustra el empleo de diversas aminas con el mismo tipo de resina.

El cuadro que se inserta a continuación contiene fórmulas en que se emplea la misma resina, pero diversos disolventes, materiales de carga, poliaminas y plastificadores.

Fórmulas de adhesivos:

Fórmula	Fórmula de componentes de adhesivo (g.)								Resistencia media a la tracción, temp. amb. (kg/cm2)
	Resina epoxídica*	Disolvente		Ilastificador		Amina, como agente de curado		Peso	
		Nombre	Peso	Nombre	Peso	Nombre	Peso		
Ej. 30	20	-	-	Thiokol IP-8	2	m-tolueno diamina	2,93	43,93	
Ej. 31	12	Metil-etil-cetona	8	-	-	Triamino-difenil-metano	3,58	52,77	
Ej. 32	10	-	-	Versamid 125	2	2,6-diaminopiridina	1,31	61,51	
Ej. 33	10	-	-	Ftalato de dioctilo	1	tolueno-diamina	1,49	45,69	
Ej. 34	10	Xileno	1	-	-	1,6-hexano-diamina (ca. 72 %)	1,93	106,85	
Ej. 35	10	Xileno	1	-	-	1,6-hexano-diamina (100 %)	1,39	43,58	
Ej. 36	10	-	-	Estinox 366	2	diamino-naftaleno	1,89	70,30	

* Comprende 6 partes de mica LX

2 46459



Fórmulas de adhesivos en que se emplean diferentes
resinas epoxídicas del tipo Novolak

Fórmula Ejemplo	Propiedades resina epoxídica (Comps. del adhesivo (g.))										Curado después de 7 días tem. amb.	Resistencia media a la tracción, temp. amb.
	Resina R&P princip. P. de sua- vización (°C.)	Peso del oxígeno oxiránico	Resina epoxi- dica	Mica 4 X	Thiokol LP-8	Xileno (1)	m-fenilami- nodiaína					
37	65	7,7	10	2	2	0	1,29			Duro	92,44	
38	65 aprox.	7,7	10	2	4	2	1,29			Duro	110,00	
39	128	6,8	10	2	4	2	1,15			Duro	95,25	
40	117	5,7	10	2	4	2	0,97			Duro	102,63	
41	92	5,1	10	2	4	2	0,87			Duro	43,68	

(1) Cuando se emplea xilinol la mezcla se mantiene destapada durante 60 minutos.

246459





1285

240459

5 El cuadro preinserto ilustra diversas composiciones que pueden utilizarse como adhesivos. Cuando la sustancia va a emplearse como revestimiento puede diluirse con disolventes adecuados, como los enumerados en el cuadro, en proporción de hasta como 50 % del peso total de los sólidos y pintarse con ella de manera apropiada, por ejemplo, con una brocha, la superficie que se desea proteger. La película resultante se cura formando una materia resinosa tenaz, infuible e insoluble, dotada de excelentes propiedades de adherencia y de resistencia eléctrica.

16

Los ejemplos siguientes presentan composiciones que contienen dióxido de butadieno, junto con la resina de epoxialcoxifenol aldehido fusible y poliamina sólida.

Ejemplo 42

15 Se preparó una pasta de resorcinol epoxidado, 100 partes de resina de resorcinol-formaldehido y 50 partes de dióxido de butadieno. Se efectuó una segunda mezcla de 140 partes de Versamid 115 (poliamida derivada de etilendiamina y ácido dilinoleico), 16,7 partes de Thiokol LP-8

20 (polisulfuro de polietileno), 16,7 partes de 2,4-toluenodiamina. Estas dos pastas se mezclan para producir un compuesto adhesivo que tiene una durabilidad en el pote de 1 1/2 horas. Se aplica el adhesivo en forma de revestimiento a planchas de chapa de aluminio (previamente limpiadas)

25 y las dos tiras revestidas de adhesivo se trasla-

2 46459

pan en una distancia predeterminada, de 12,7 mm. Las juntas traslapadas se dejan en reposo a la temperatura ambiente durante 160 horas y se ensayan, a fin de determinar la resistencia al esfuerzo cortante. Se vió que la junta
5 tenía una resistencia, a la temperatura ambiente, de 25,30 kilogramos por centímetro cuadrado y cuando se calentó a una temperatura de 37,7° C., la resistencia fué de 199,65 kilogramos por centímetro cuadrado.

Se preparó la resina del Ejemplo 42, condensando un
10 exceso de epiclorohidrina con una mezcla de 50-50 molar de resorcinol y de resina de resorcinol-formaldehído (1 mol de resorcinol por 0,6 mol de formaldehído), a la temperatura de 90 a 100° C., con adición lenta de una solución
15 alcohólica de sosa cáustica, según se describe en la solicitud de patente estadounidense de St. Clair, No. 546.256, presentada el 10 de noviembre de 1955. El contenido de oxígeno oxiránico es de 8,8 %.

Ejemplo 43

		<u>Partes</u>
20	Resina del Ejemplo 42	100
	Dióxido de butadieno	30
	Versamid 115	140
	Thiokol LP-8	14,1
	2,4-toluenodiamina	14,1
25	<u>Oxido de butadieno</u>	<u>10</u>



2 46459

Propiedades

	Durabilidad en el pote, horas	1,2
	Resistencia, temp. ambiente, kg/cm ²	237,96
	Resistencia a 82° C., kg/cm ²	158,87
5	Resistencia a 19,4° C.	186,29
	Resistencia de la unión, fuerza total	72,58 kg.

Ejemplo 44

		<u>Partes</u>
	Resina del Ejemplo 42	100
10	Dióxido de butadieno	20
	Versamid 115	100
	Thiokol PL-8	10
	<u>2,4-toluenodiamina</u>	<u>16,8</u>

Propiedades

15	Durabilidad en el pote, horas	1,0
	Resistencia, temp. ambiente, kg/cm ²	197,19
	Resistencia a 82° C., kg/cm ²	164,50

Ejemplo 45

		<u>Partes</u>
20	Resina del Ejemplo 42	100
	Dióxido de butadieno	30
	Versamid 115	100
	Thiolil LP-8	10
	<u>2,4-toluenodiamina</u>	<u>16,8</u>



2 46459

Propiedades

Durabilidad en el pote, horas	1,0
Resistencia, temp. ambiente, kg/cm2	237,61
Resistencia a 82° C., kg/cm2	230,23

5

Ejemplo 46

Partes

Resina del Ejemplo 42	100
Bióxido de butadieno	20
Versamid 115	100
Thiokol LP-8	10
<u>Asbestina</u>	<u>20</u>

Propiedades

Durabilidad en el pote, horas	1,1
Resistencia, temp. ambiente, kg/cm2	241,48
Resistencia a 82° C., kg/cm2	210,54

15

Ejemplo 47

Partes

Resina del Ejemplo 42	30
Eter diglicidílico de resorcinol	70
Dióxido de butadieno	30
Versamid 115	80
Thiokol LP-8	20,5
<u>2,4-toluenodiamina</u>	<u>20,5</u>

20

246459



246459

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 que puede curarse a la temperatura ambiente, convirtiéndose en una sustancia infusible e insoluble, caracterizado porque consiste en una resina de éter diglicídico de resorcinol o en una resina de epoxialcoxifenol-aldehído fusible y una poliamina sólida.

10 2) Un procedimiento de fabricación, según se expone en la reivindicación 1, caracterizado porque comprende un poliepóxido alifático, fuera de la resina de epoxialcoxifenol-aldehído fusible y la poliamina sólida.

15 3) Un procedimiento de fabricación, según se expone en la reivindicación 2, en la cual el poliepóxido es el dióxido de butadieno.

20 4) Un procedimiento de fabricación, según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la poliamina sólida se halla presente en cantidad suficiente para constituir de 0,8 a 1,4 equivalentes de hidrógeno amínico por equivalente de oxígeno oxiránico contenido en el éter diglicídico de resorcinol o en la resina de epoxialcoxifenol-aldehído.

25 5) Un procedimiento de fabricación, según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende el uso de un plastificador.

6) Un procedimiento de fabricación, según se expone en la reivindicación 5, en el cual el plastificador es un polisulfuro de polialcoholeno, una poliamida derivada de un alcoholeno-diamina y ácido dilinoleico o un ácido dimerizado.

30 7) Un procedimiento de fabricación, según se expone en la

2 4645 9



reivindicación 5 ó 6, en el cual el plastificador es un líquido y la resina de éter diglicídilico de resorcinol o resina de epoxialcoxifenol-aldehído es un sólido, a la temperatura ambiente.

5 8) Un procedimiento de fabricación, según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende el uso de un material de carga o un disolvente monoepoxídico.

10 9) Un procedimiento de fabricación, según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende el uso de un modificador de resina de fenol-aldehído.

15 10) Un procedimiento de fabricación, según se expone en la reivindicación 9, en el cual el éter diglicídilico de resorcinol o la resina de epoxialcoxifenol-aldehído es un líquido y el modificador es un disolvente a la temperatura ambiente.

 11) Un procedimiento de fabricación, según se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la poliamina sólida es la 2,4-toluenodiamina o la diciandiamida.

20 12) Un procedimiento de fabricación, según se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual la poliamina sólida es una poliamina derivada de un compuesto alifático, de un compuesto aromático polinuclear condensado o de compuestos heterocíclicos.

25 13) Un procedimiento de fabricación, según se expone en la reivindicación 1, en el cual la poliamina alifática sólida es la 1,6-hexanodiamina, la 1,10-decanodiamina o la 1,18-octa-



2 46459

decanodiamina.

5 14) Un procedimiento de fabricación, según se expone en la reivindicación 1, en la cual la poliamina sólida es la o-fenilenodiamina, la m-fenilenodiamina o la p-fenilenodiamina, la N,N'-di-2-naftil-p-fenilenodiamina, el diaminofenol, el clorhidrato de diaminofenol, 2,4-diaminoanisol o la 4-metoxi-6-metil-m-fenilenodiamina.

10 15) Un procedimiento de fabricación, según la reivindicación, en el cual la poliamina sólida es el 2,4-diaminoazobenceno, la N,N'-difenetilenodiamina, 4,4'-diaminodifenilsulfona, el 2,2'-diamino-4,4'-dinitrodifenilmetano, p,p'-metileno-dianilina, y el 4,4',4''-trifenilmetano.

15 16) Un procedimiento de fabricación, según se expone en la reivindicación 1, en el cual la poliamina sólida es el 2,3-diaminonaftaleno, 1,8-diaminonaftaleno, 1,5-diaminonaftaleno, 1,4-diaminoantraquinona y 1,3-diamino-dihidro-antraquinona.

20 17) Un procedimiento de fabricación, según se expone en la reivindicación 1, en el cual la poliamina sólida es la 2,6-diaminopiridina, 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina y 3,6-diamino-9-metilcarbazol.

18) Un procedimiento de fabricación, caracterizado porque interviene en el mismo un éster diglicídico de resorcinol y una poliamina sólida,

25 19) Un procedimiento de fabricación, caracterizado porque comprende el uso de una resina de epoxialcoxifenol-aldehído fusible, y una poliamina sólida,

20) Un procedimiento de fabricación, caracterizado porque

2 4 6 4 5 9



interviene en el mismo una resina de epoxialcoxifenol-alde-
hido fusible, un poliepóxido alifático y una poliamina sólida.

5 21) Un procedimiento de fabricación, según reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque interviene en él un substrato metálico unido por medio de la composición correspondiente a cualquiera de dichas reivindicaciones 1 a 20, y porque se solidifica en el substrato.

10 22) Un procedimiento de fabricación, según reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque interviene en él, un substrato de madera unido por medio de la composición correspondiente a cualquiera de dichas reivindicaciones 1 a 20, y que se solidifica en el substrato.

15 23) Un procedimiento de fabricación, según reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque interviene en él un substrato de vidrio unido por medio de la composición correspondiente a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 que se solidifica en el substrato.

20 24) 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 QUE PUEDE CURARSE A LA TEMPERATURA AMBIENTE, CONVIRTIENDOSE EN UNA SUSTANCIA INFUSIBLE O INSOLUBLE".

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

Madrid, 12 de enero de 1959

ALFONSO UNGRIA