

D 3104



327239

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ADHESIVO A BASE DE
COMPUESTOS POLIEPÓXIDOS QUE SE ENDURECE SIN APORTACION
DE CALOR", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE.
G.m.b.H., residente en DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania)
Henkelstrasse 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un adhesivo para los
más diversos materiales, el cual, sin aportación de calor,
a la temperatura ambiente y aún a temperaturas más bajas, con-
duce en breve tiempo a compuestos sólidos.

- 5, Conocida es la transformación de los compues-
tos poliepóxidos, por medio de los ácidos llamados de Lewis,
en masas de moldeo endurecidas. Dado que los epóxidos reac-

327239



cionan violentamente con estos compuestos (como, por ejemplo, fluoruro bórico, tetracloruro de estaño y cloruro de aluminio), se han empleado ya también sus compuestos complejos. Por ejemplo, los complejos amínicos del fluoruro bórico son utilizables

5. como endurecedores latentes en caliente para las resinas de colada y han hallado aceptación en la práctica. Pero si se emplean complejos de fluoruro bórico más reactivos para la preparación de adhesivos de resina epóxida de endurecimiento rápido a temperaturas bajas, las adhesiones de este tipo no
10. presentan resistencia satisfactoria. Tampoco se han logrado adhesiones sólidas con el empleo simultáneo de plastificantes normales de los que se hallan en el comercio.

15. Se conoce también la preparación en mezclas endurecibles a base de compuestos poliepóxidos monómeros, plastisoles de cloruro de polivinilo y complejos de trifluoruro bórico con aminas (patente francesa 1,305.982). Tales masas presentan ciertamente buena adherencia al metal y son aptas para producir recubrimientos; pero deben reconase a temperaturas elevadas. No cabía esperar que de mezclas de esta constitución, que contienen otros complejos de trifluoruro bórico, se pudiesen preparar adhesivos endurecibles en frío. No cabía esperarlo porque los plastisoles necesitan para la gelación temperaturas relativamente altas. Tampoco cabía esperar
20. que tales mezclas presentasen una resistencia interna tan alta que fuera posible la transmisión de grandes esfuerzos cortantes.
- 25.

30. Ahora bien, se ha descubierto un adhesivo mejorado a base de compuestos poliepóxidos que no presenta las desventajas citadas antes y, sin aportación de calor, proporciona

327239



adhesiones muy sólidas entre los más diversos materiales. El nuevo adhesivo contiene los componentes siguientes:

5. a) 100 partes en peso de éter glicidílico de fenoles polivalentes con un índice de epóxido de 0,4 a 0,6, de los que el 50% a lo sumo puede ser reemplazado por otros compuestos epóxidos endurecibles;
10. b) 10 a 100 partes en peso de un plastisol a base de cloruro de polivinilo o de polimerizados mixtos de cloruro de polivinilo, con un contenido de plastificante del 30 al 50% aproximadamente;
15. c) 1 a 10 partes de un complejo de trifluoruro bórico con compuestos de oxígeno orgánicos o agua; y
- d) eventualmente, hasta unas 200 partes en peso de materias de relleno y pigmentos.

20. En concepto de éteres glicidílicos de fenoles polivalentes con un índice de epóxido de 0,4 a 0,6, entran en consideración los que se obtienen de manera conocida, por ejemplos, del difenilolpropano, del difenilolmetano, de los difenilolcicloalcanos, de la dioxibenzofenona, de la resorcina, de la hidroquinona y de las epihalogenhidrinas (en particular, epiclorohidrina). Pero los éteres glicidílicos de los fenoles

25. polivalentes pueden estar también reemplazados en parte, hasta más o menos la mitad, por otros compuestos epóxidos endurecibles cicloalifáticos o alifáticos. Entran aquí en consideración, por ejemplo, los productos de epoxidación que pueden obtenerse a partir de compuestos que contengan dos anillos

30. clohexénicos en la molécula o a partir de polibutadieno, o

327239



también los productos de la reacción de alcoholes polivalentes (como acaso el propangiol, el butandiol o la glicerina) con epihalogenhidrinas.

- El plastisol es una pasta que contiene plastifi-
5. cante, hecha a base de polvo de cloruro de polivinilo del que es corriente en el comercio o a base de polimerizados mixtos de cloruro de vinilo con compuestos copolimerizables, como el cloruro de vinilideno, el acetato de vinilo o el acrilonitrilo. El plastisol debe presentar un contenido de 30 a 50%
 10. de plastificante. En concepto de plastificante entran por ejemplo en consideración el ftalato de dioctilo, el ftalato de dinonoilo, el fosfato de tricresilo, el éster de ácido fenol-sulfónico y alcohol dodecílico, el éster de ácido cresolsulfónico y alcohol dodecílico, el éster nonílico de ácido adípico,
 15. el éster etilhexílico de ácido sabácico y asimismo las mezclas de estos compuestos. En general, el plastisol contiene todavía otros coadyuvantes, como estabilizadores y, en ocasiones, pigmentos, colorantes o materias de relleno.
 20. Otro componente esencial del adhesivo de este invento son los endurecedores. Se trata aquí de complejos de trifluoruro bórico con compuestos de oxígeno orgánicos y con agua, es decir, de hidratos de trifluoruro bórico. Formadores orgánicos de complejo apropiado que contienen oxígeno, son por
 25. ejemplo los éteres alifáticos inferiores, como el éter dietílico, el éter diisopropílico y el éter dibutílico. Asimismo son aptos como formadores de complejo los alcoholes, como por ejemplo el metanol, el etanol, el propanol, el propandiol-1,3, el butandiol-1,4 y otros. Además, entran en consideración como
 30. formadores de complejo los fenoles, por ejemplo el propio fe-

327239



- nol, el cresol, la resorcina, la hidroquinona, el difenilolmetano o también sus éteres metílicos o etílicos, y otros más. Los citados formadores de complejo pueden hallarse también en mezcla. Así, según una modalidad preferida de realización, el eterato de trifluoruro bórico se emplea disolviéndolo en alcohol alifático (como propandiol, butandiol o butilenglicol) adicional. Dichos formadores de complejo reducen relativamente poco la propincuidad del trifluoruro bórico para la reacción. Con ello se diferencian de otros formadores de complejo, por ejemplo de las aminas orgánicas, las cuales reducen tanto la propincuidad de reacción del fluoruro bórico, que sólo pueden emplearse como endurecedores en caliente.
5. 10.

- Los adhesivos de este invento pueden, además de los compuestos que se han citado, contener todavía materias de relleno y pigmentos; por ejemplo, óxido de aluminio, ácido silícico, alúmina, piedra molida, dióxido de titanio, óxido de magnesio, hollín, óxido de hierro y otros. Por otra parte, pueden añadirse en cantidad más pequeña otras materias auxiliares. Como tales entran en consideración los productos resinosos como la resina de cumarona y la resina de indeno, o también estabilizadores para la luz y el calor.
15. 20.

- Para emplear los adhesivos de este invento es conveniente mezclar primeramente el éter glicídico de fenol polivalente con el plastisol y añadir después, inmediatamente antes de efectuar la adhesión, el complejo de trifluoruro bórico. Para mejor dosificación y manejo de éste, es ventajoso disolverlo en plastificante adicional o en formador de complejo adicional.
- 25.

30. Con los adhesivos de este invento pueden pegarse

327239



unos a otros, como se quiera, los más diversos materiales, por ejemplo metal, vidrio, piedra, hormigón, cerámica, madera, placas de viruta prensada, cartón y plásticos. Entre los metales cabe destacar los siguientes: aluminio, hierro, 5. cobre, níquel, cromo, zinc, latón, estaño y titanio. Entre los plásticos para pegar cabe citar a título de ejemplos el cloruro de polivinilo duro o los cuerpos endurecidos a base de resina de melamina, resina de urea o resina de fenol.

Las adhesiones pueden efectuarse de la manera ordinaria, juntando las partes de adherencia después de la 10. limpieza correspondiente de las superficies y de aplicar el adhesivo en capa delgada. En muchos casos puede ser aconsejable comprimir los materiales que se han de pegar. En tal 15. caso no se necesita, sin embargo, más que una pequeña presión de 0,05 a algunos kg/cm^2 . Al cabo de 15 a 60 minutos se obtienen ya resistencias elevadas. Pueden efectuarse adhesiones, perfectas aún a temperaturas algo inferiores al punto de congelación. En estas condiciones, otros endurecedores fallan o 20. necesitan un tiempo extraordinariamente largo. Si las partes adheridas se calientan largo tiempo a temperaturas elevadas, no se produce ninguna fragilización, es decir, se conserva la resistencia de la adhesión al corte.

25. E J E M P L O 1.

A una mezcla de 10 g cada vez de una resina epóxida líquida de las corrientes en el comercio (índice de epóxido, 0,52), preparada por reacción de difenilolpropano 30. con epíclorohidrina, se añadieron cantidades variables de un

327239



plastisol de cloruro de polivinilo, El plastisol se componía de 70% de un polvo de cloruro de polivinilo corriente en el comercio (índice K, 70) y 30% de una mezcla de éster dicotílico de ácido ftálico y éster didecílico de ácido ftálico (proporción, 60:40). A las mezclas de la resina epóxida y el plastisol se agregaron en cada caso 0,8 g de una solución al 30% de dieterato de trifluoruro bórico en butilenglicol-1,4. Con la mezcla adhesiva así obtenida se embadurnaron tenuemente chapas de aluminio que medían 100 x 20 x 2 mm, que, solapándose en 20 mm, se fijaron con una pinza de madera.

En la tabla que sigue se expone la proporción de plastisol a resina epóxida, así como la resistencia al corte por tracción que se midió al cabo de 15 minutos.

T A B L A

=====

g de plastisol por 10 g de resina epóxida	resistencia al corte por tracción, a 20°C, en kg/cm ²
1	120
2	280
5	272

327239



- Para comparación, se efectuaron adhesiones en la misma forma, pero sin añadir plastisol. En este caso, la resistencia al corte por tracción que se midió al cabo de 15 minutos fué de 75 kg/cm². Cuando, en lugar del plastisol, se añadieron, por 10 g de resina epóxida, 2 g del plastificante constituido por una mezcla de éster dioctílico de ácido ftálico y éster dibencílico de ácido ftálico, se midió al cabo de 15 minutos una resistencia al corte por tracción de 100 kg/cm².

10.

E J E M P L O 2.

- Se preparó una mezcla a base de 10 g de resina epóxida como la del ejemplo 1 y 5 g del plastisol empleado en dicho ejemplo. A esto se agregó, además de 0,8 g de la solución al 30% de dieterato de trifluoruro bórico en butilenglicol, una pasta de 55% de caolín y 45% de la mezcla de éster dioctílico de ácido ftálico y éster dibencílico de ácido ftálico. Con esta mezcla se pincelaron, en solapamiento de 10 mm, unas chapas de aluminio que medían 100 x 20 x 2 mm, las cuales se fijaron con una pinza de madera.

- Al cabo de 15 minutos se midió una resistencia al corte por tracción de 200 kg/cm², a 20° C. Cuando la medición se efectuó a 60° C, el índice fué de 95 kg/cm², mientras que a 80° C el índice había descendido a 65 kg/cm².

- Quando la junta adherida se envejeció a 100° C durante 3 horas, la resistencia al corte fué de 230 kg/cm² a 20° C. Por lo tanto, no se había producido fragilización.

- Con el mismo adhesivo se pegaron chapas de ace-

327239



ro de la designación comercial ST 37, y se midieron resistencias al corte de 150 kg/cm^2 . Las adhesiones de tablas de cloruro de polivinilo duro que median $100 \times 20 \times 4 \text{ mm}$ dieron resistencias al corte por tracción de 60 kg/cm^2 .

5.

EJEMPLO 3.

10. Se preparó una mezcla de los componentes siguientes:

7 g de resina epóxida (Ejemplo 1),

5 g de plastisol (Ejemplo 1),

2 g de resina de cumarona y

1 g de óxido de aluminio,

15. Se agitó la mezcla con 0,8 g de una solución al 30% del compuesto complejo a base de 1 mol de trifluoruro bórico y 2 moles de fenol en butilenglicol-1,4, que se había espesado con 0,1 g de óxido de aluminio y 0,1 g de Aerosil. Con el adhesivo así preparado se pincelaron tenuemente chapas de aluminio que median $100 \times 20 \times 2 \text{ mm}$ y se pegaron estas chapas con solapamiento de 10 mm bajo la presión de una pinza de madera. Al cabo de una hora de almacenamiento a 20°C , se midió una resistencia al corte por tracción de 190 kg/cm^2 a 20°C y de 90 kg/cm^2 a 60°C .

25. Cuando con la mezcla de adhesivo se pegaron piezas de hormigón, no se observó rotura del material en el desgarró.

30. Con el mismo adhesivo se pegaron además trozos de vidrio que median $100 \times 20 \times 4 \text{ mm}$. Al cabo de una hora de almacenamiento a 20°C se observó rotura del material en el

327239



ensayo de desgarro.

E J E M P L O 4.

Se preparó una mezcla de los componentes siguientes:

5. tes:
10 g de resina epóxida (preparada a base de difenilolpropano y epoclorohidrina; índice de epóxido, 0,53)
5 g del plastisol del ejemplo 1,
5 g de una pasta de 55% de caolín y 45% de éster dioctílico de ácido ftálico y éster dibencílico de ácido ftálico (proporción ponderal, 60:40) y
0,8 g de solución al 30% de dihidrato de trifluoruro bórico en butilenglicol.
- 10.
15. Con esta mezcla se pincelaron en solapamiento de 10 mm chapas de aluminio que medían 10 x 20 x 2 mm, se superpusieron las chapas y se fijaron con una pinza de madera. Al cabo de 1 hora se midió una resistencia al corte por tracción de 175 kg/cm² en las chapas pegadas.

= . =

327239



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente alemana nº H 56 164 IVc/22i del 28 de Mayo de 1965.

5. 1. Procedimiento para preparar un adhesivo a base de compuestos poliepóxidos que se endurece sin aportación de calor, caracterizado por comprender una combinación de los componentes siguientes:
- a) 100 partes en peso de éteres glicídlicos de fenoles polivalentes con un índice de epóxido de 0,4 a 0,6, de los que un máximo hasta el 50% puede estar reemplazado por otros compuestos epóxidos endurecibles;
 - b) 10 a 100 partes en peso de un plastisol a base de cloruro de polivinilo o polimerizados mixtos de cloruro de vinilo con un contenido de un 30 a 50 % de plastificante.
 - c) 1 a 10 partes en peso de un complejo de trifluoruro bórico con compuestos de oxígeno orgánicos o agua, y
 - d) eventualmente, hasta unas 200 partes en peso de materias de relleno y pigmentos.
- 10.
- 15.
- 20.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

327239



rizado en que el complejo de fluoruro bórico se forma a base de trifluoruro bórico y un éter alifático inferior, un alcohol o un fenol.

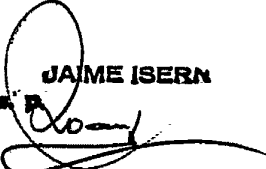
5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1 y la 2, caracterizado en que el complejo de fluoruro bórico se forma a base de trifluoruro bórico y éter dietílico.

4. Procedimiento para preparar un adhesivo a base de compuestos poliepóxidos que se endurece sin aportación de calor.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Mayo de 1966

p.a.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ