

P.- 35.864

DGRD-JV/PK-Brevets et
Documentation Centrale
S.66/74-

Memoria descriptiva



343236

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SELS ET PRODUITS CHIMIQUES SOCIETE ANONYME

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 21, rue de l'Arbre Bénit, Bruselas, Bélgica

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UNA COMPOSICION DE RESI-
NA ADHESIVA"(Clase Internacional C 09j)

10.10.67



La presente invención se refiere a composiciones adhesivas. La invención se refiere a nuevas composiciones unitarias estables que comprenden resina epoxídica, un carbamato de poliamina como endurecedor y un compuesto tipo hidróxido como activador. Más en particular, la presente invención se refiere a una composición adhesiva que comprende una resina epoxídica, un carbamato de poliamina primaria como endurecedor, y un álcali o hidróxido de metal alcalino como activador. Específicamente, la invención se refiere a una composición adhesiva que es estable en ausencia de humedad, pero que cuando se pone en contacto con agua reacciona formando un producto polimerizado. Cuando la composición se pone en contacto con agua, tiene lugar una reacción entre el endurecedor, carbamato de poliamina, y el activador tipo hidróxido y el agua, descomponiéndose el carbamato endurecedor, que desprende una amina libre como endurecedor, la cual amina libre desprendida queda disponible para reticularse con la resina epoxídica y causar la polimerización de la resina, y formar un producto polimerizado de gran resistencia de unión y resistencia química.

El epóxido, carbamato de poliamina y activador tipo hidróxido, aunque íntimamente mezclados, son completamente estables en ausencia de humedad.

Sin embargo, las composiciones de la invención pueden ser hechas funcionales y reaccionar poniéndolas en contacto con humedad del ambiente, es decir, vapor de la atmósfera o agua de los substratos, o se puede añadir simplemente agua a la composición.

Las composiciones de resina epoxídica, carbamato

343236



de amina primaria como endurecedor, y activador tipo hidróxido, de la presente invención, pueden ser usadas como o para hacer adhesivos, morteros, productos para consolidación, productos de colada, revestimientos y pinturas.

5 Las composiciones de la presente invención son particularmente útiles en áreas en las que existen condiciones de humedad, ya que se puede utilizar la humedad del ambiente para endurecer la composición. Hasta ahora los carbamatos de poliamina primaria no han podido ser adaptados a convertirse en funcionales por contacto con la humedad del ambiente, o por simple adición de agua, ya fuera antes o después de aplicar el adhesivo a una superficie a una composición que contuviese el carbamato de poliamina primaria.

15 Se halló que las composiciones unitarias que comprenden un carbamato de poliamina primaria como endurecedor, y una resina epoxídica, podían ser hechas funcionales simplemente poniendo la composición en contacto con agua, si se había añadido primero a la composición un activador elegido de los grupos consistentes en álcalis e hidróxidos de metal alcalino.

20 Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar composiciones de resina epoxídica activadas con agua y activadas con vapor de agua.

25 Un segundo objeto es proporcionar sistemas de resina epoxídica capaces de ser usados en áreas húmedas.

30 Un tercer objeto es proporcionar sistemas de resina epoxídica del verdadero tipo de un componente, que pueden ser activados por la humedad de que se dispone exclusivamente en el medio ambiente.

343236

8.10.67

Otro objeto es proporcionar tales sistemas en forma líquida, aplicables a pincel en capas delgadas, que presentan extremada estabilidad en ausencia de agua, pero que se pueden curar al ser expuestos al agua.

5 Otro objeto es proporcionar sistemas epoxídicos líquidos que se pueden mezclar con sistemas que contienen agua, para reforzar las propiedades finales.

10 Otro objeto es proporcionar sistemas epoxídicos que se pueden activar con agua, los cuales no contienen cantidades apreciables de CO_2 desprendido, el cual CO_2 puede causar una formación indeseable de espuma.

15 Aún otro objeto es proporcionar sistemas de resina epoxídica que, después de haber sido hechos funcionales por contacto con agua, se curan formando un material polímero denso, exento de burbujas.

Aún otro objeto es proporcionar un sistema de resina epoxídica que puede ser hecho funcional por contacto con agua, el cual presenta excelentes tiempos de trabajo, pero no presenta prolongados periodos de curado.

20 Aún otros objetos serán evidentes por la descripción y ejemplos siguientes.

25 Según la invención se proporcionan sistemas de resina epoxídica que consisten en carbamatos de compuestos de poliamina primaria, una resina epoxídica y un activador tipo hidróxido, que causa la liberación de amina libre del carbamato, al añadir agua a la composición. En las composiciones se pueden utilizar también las cargas, pigmentos diluyentes y extensores usuales, corrientemente empleados en los sistemas de resinas epoxídicas.

30 Se ha descubierto ahora que los compuestos amínicos

343236



5 reactivos adecuados para curar resinas epoxídicas, y que solo contienen en su estructura grupos amino primarios, forman con dióxido de carbono carbamatos que son relativamente muy estables y que en general no se descomponen a temperatura ambiente, al añadir agua, desprendiendo la amina libre endurecedora.. Sin embargo, cuando se incluyen los compuestos tipo hidróxido de la presente invención, la adición de agua hace que tengan lugar ciertas reacciones que liberan amina libre, y causan la subsiguiente reticulación y polimerización de la resina epoxídica.

10

Entre los compuestos amínicos preferidos para ser carbamatados y usados subsiguientemente según la invención se incluyen los compuestos amínicos primarios que tienen la fórmula $R-(NH_2)_2$, donde R puede ser alifático, aromático, heterocíclico, etc. R puede contener de 2 a 30 átomos de carbono.

15

Son compuestos de poliamina adecuados la etiléndiamina, propiléndiamina, butiléndiamina, pentiléndiamina, hexiléndiamina, moniléndiamina, deciléndiaminas, poliaminas aromáticas tales como meta-, orto- y para-finiléndiaminas, 1,4-naftalenodiamina, 1,4-antradiamina, 3,3'-bifenildiamina, xililéndiamina, etc.

20

Los carbamatos de amina primaria que se pueden usar como endurecedores en la invención se forman por reacción de dióxido de carbono anhidro con las poliaminas primarias anhidras aquí descritas. En su forma más simple, la reacción se puede efectuar burbujeando dióxido de carbono por la amina primaria líquida anhidra o compuesto sólido de amina primaria. En general, se usa un exceso de dióxido de carbono. Se llega al final de la reacción cuando cesa la

25

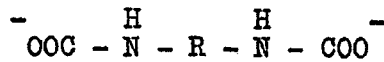
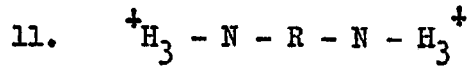
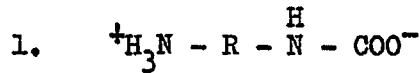
30

343236



reacción exotérmica inicial, y empieza a descender la temperatura. Los productos se separan generalmente como sólidos cristalinos o líquidos aceitosos que pueden cristalizar por reposo. Se puede recurrir a otros métodos, tal como por reacción con carbonatos solubles, para formar carbamatos de las poliaminas primarias.

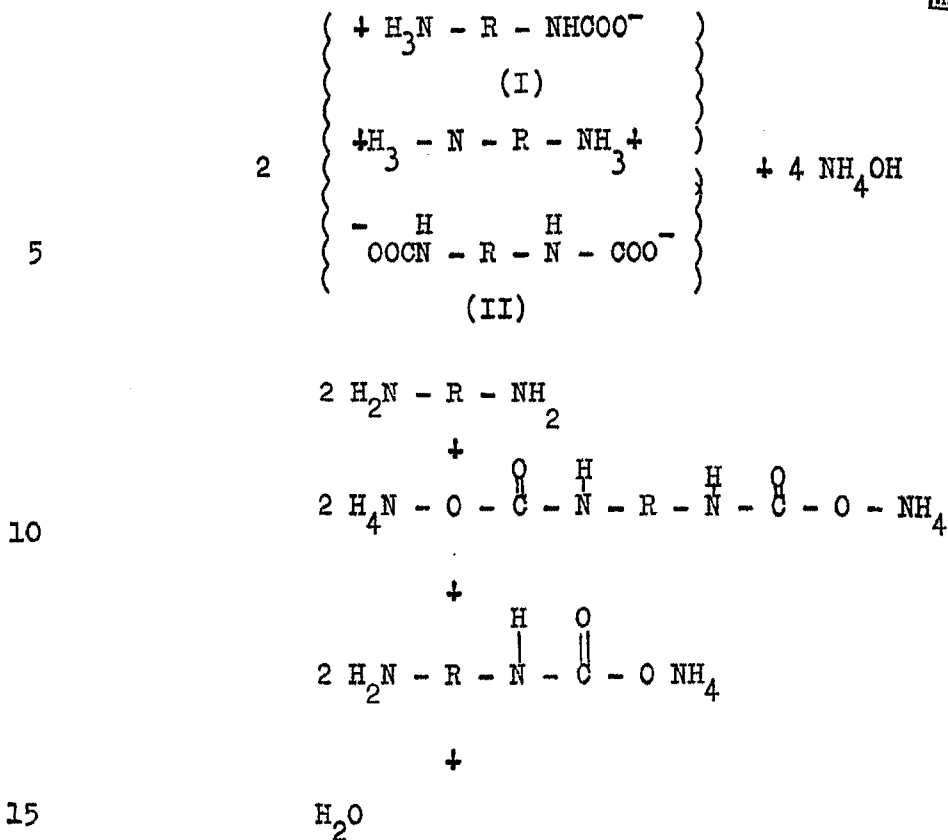
Se cree que los productos de reacción formados, carbamatos de poliamina, son una mezcla de cantidades aproximadamente iguales de productos que tienen las siguientes estructuras:



Tales compuestos son relativamente estables en resinas epoxídicas, incluso en presencia de agua, Sin embargo, se ha descubierto que se libera la amina libre, $H_2H-R-NH_2$, si hay un compuesto tipo hidróxido presente. La reacción que se muestra a continuación tiene lugar cuando se añade, por ejemplo, NH_4OH a una solución de carbamato de poliamina primaria.

343236

7 OCT. 1967



La amina libre, $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$, reacciona fácilmente causando la reticulación y polimerización de la resina, con la resina epoxídica.

20 Los compuestos activadores tipo hidróxido que se pueden usar según la presente invención comprenden álcalis y compuestos de hidróxido de metal alcalino. Son compuestos de hidróxido adecuados que se pueden usar el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH , NaOH , KOH , LiOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

25 Los epóxidos resinosos adecuados para su uso en la presente invención comprenden aquellos compuestos que tienen al menos dos grupos epoxídicos, es decir, al menos dos grupos $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$ por molécula. Los poliepóxidos pueden ser saturados o insaturados, cicloalifáticos aromáticos, heterocíclicos, o preferiblemente alifáticos, y pueden estar

30

343236



sustituídos, si se desea, con sustituyente tales como átomos de cloro, grupos hidroxilo, radicales éter, y similares.

5 Entre los ejemplos de poliepóxidos se incluyen, entre otros, el diacetato de triglicéridos epoxidados tales como trioleato de glicerina epoxidado y trilinoleato de glicerina epoxidado, dioleato de glicerina, 1,4-bis-(2,3-epoxipropoxi)-benceno, 1,3-bis-(2,3-epoxipropoxi)-benceno, éter 4,4'-bis-(2,3-epoxipropoxi)-difenílico, 1,8-bis-(2,3-epoxipropoxi)-octano, 1,4-bis-(2,3-epoxipropoxi)-ciclohexano, 4,4'-(bis-(2-hidroxi-3,4-epoxibutoxi)-difenil-dimetilmetano, 1,3-bis-(4,5-epoxipentoxi)-5-clorobenceno, 1,4-bis-(3,4-epoxibutoxi)-2-clorociclohexano, 1,3-bis-(2-hidroxi-3,4-epoxibutoxi)-benceno, y 1,4-bis-(2-hidroxi-4,5,-epoxipentoxi)-benceno.

10

15

Entre otros ejemplos se incluyen los poliéteres epoxídicos de fenoles polivalentes, obtenidos haciendo reaccionar un fenol polivalente con un epóxido que contiene halógeno, en medio alcalino. Entre los fenoles polivalentes que se pueden usar para este fin se incluyen, entre otros, la resorcina, catequina, hidroquinona, metil-resorcina, o fenoles polinucleares tales como 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-butano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis-(4-hidroxifenil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-petano y 1,5-dihidroxinaftaleno. Los epóxidos que contienen halógeno pueden ser ejemplificados además por el 3-cloro-1,2-epoxibutano, 3-bromo-1,3-epoxihexano, 3-cloro-1,2 epoxioctano, y similares.

20

25

Los poliepóxidos preferidos de este tipo son los poliéteres glicidílicos de fenoles divalentes, producidos

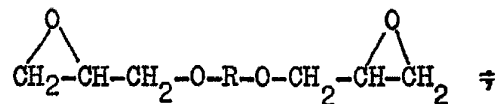
30

343236



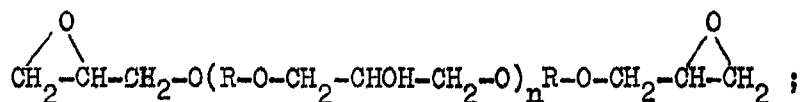
por este método a partir de fenoles divalentes y epiclorhidrina. Los productos monómeros de este tipo se pueden representar por la fórmula general:

5



10

donde R representa un radical hidrocarburo divalente del fenol divalente. Los productos polímeros no serán generalmente una sola molécula simple, sino que serán una mezcla compleja de poliéteres glicidílicos de fórmula general:



15

donde R es un radical hidrocarburo divalente del fenol divalente, y n es un entero de la serie 0, 1, 2, 3, etc. Aunque para cualquier molécula única del poliéter n es un entero, el hecho de que el poliéter obtenido es una mezcla de compuestos hace que el valor determinado de n sea un valor medio que no es necesariamente 0 ni un número entero. Los poliéteres pueden contener en algunos casos una cantidad muy pequeña de material con uno o ambos radicales glicidilo terminales en forma hidratada.

20

25

30

Los poliéteres glicidílicos de los fenoles divalentes, antes descritos, se pueden preparar haciendo reaccionar las proporciones requeridas de fenol divalente y epiclorhidrina, en medio alcalino. La alcalinidad deseada se obtiene añadiendo sustancias básicas, tales como hidróxido sódico o potásico, preferiblemente en exceso estequiométrico, a la epiclorhidrina. La reacción se efectúa

343236



preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C. El calentamiento se continua durante varias horas para efectuar la reacción, y luego se lava el producto hasta que esté exento de sal y base.

5 Estas resinas epoxídicas están disponibles en varias formas, que varían entre líquido viscosa y resina sólida. Son especialmente adecuadas aquellas resinas que son líquidas o están cerca de su punto de ablandamiento, a la temperatura ambiente.

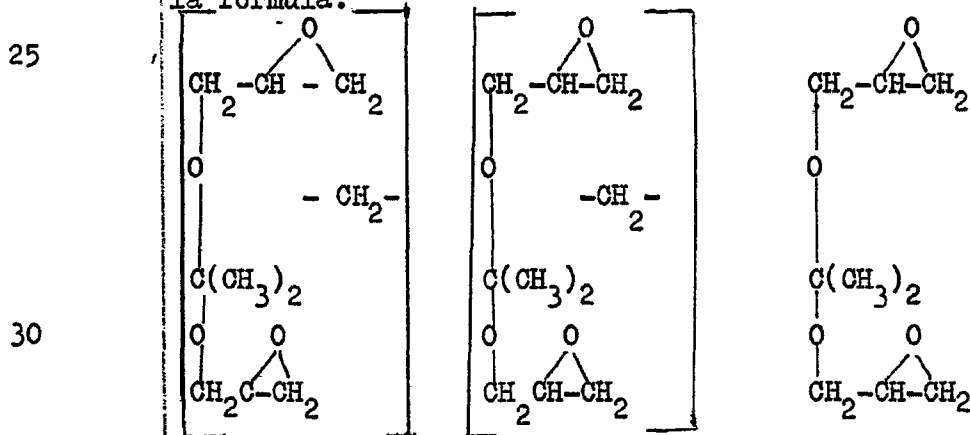
10 Entre las resinas epoxídicas que se pueden emplear es típico el tipo de epiclorhidrina-bisfenol A, vendido bajo las marcas registradas "resinas Epon" (Shell Chemical Corporation), "Gen Epoxy" (General Mills), resinas DER" (Dow Chemical Company), "Araldite" (Diba), resinas ERL" (Bakelite Corporation), "Epi-Rez" (Jones Dabney)

15 y "Epiphen" (The Borden Company).

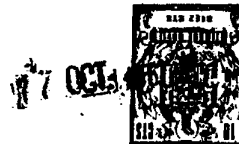
Otro grupo de poliepóxidos que se pueden usar comprende los éteres glicidílicos de resinas novolac, resinas que se obtienen condensando un aldehído con un fenol polivalente. Un miembro típico de esta clase es la resina epoxídica formada a partir de resina novolac de formaldehído y 2,2-bis-(5-hidroxifenil)-propano, que contiene como

20 constituyente predominante la sustancia representada por

la fórmula:



donde m tiene un valor al menos igual a 1,0.



En otro grupo de poliepóxidos se incluyen los poliéteres glicidílicos de un fenol polivalente que tiene dos grupos hidroxiarilo separados por una cadena alifática de al menos 6 átomos de carbono en la cadena, y estando
5 unida la cadena, mediante enlace carbono-carbono, a un átomo del núcleo de los grupos hidroxiarilo. Entre los fenoles adecuados usados para preparar esta resina están comprendidos los obtenidos condensando fenol con un fenol que tenga una cadena lateral alifática, con uno o más dobles enlaces olefínicos situados en la cadena de manera que entre
10 dos grupos hidroxifenilo del fenol polivalente resultante estén presentes los átomos de separación requeridos. El cardanol, que se puede obtener de forma conocida a partir de líquido de cáscara de nuez de anacardo, es una fuente
15 conveniente de fenoles que contienen tal cadena lateral.

Entre los ejemplos de poliepóxidos del tipo polímero se incluyen los poliéteres poliepoxipolihidroxílicos, obtenidos haciendo reaccionar, preferiblemente en medio alcalino, un alcohol polivalente o fenol polivalente
20 con un poliepóxido, tal como el producto de reacción de glicerina y éter bis-(2,3-epoxipropílico), el producto de reacción de sorbita y éter bis-(2,3-epoxi-2-metilpropílico), el producto de reacción de pentaeritrita y 1,2-epoxi-4,5-epoxipentano, y el producto de reacción de bisfenol y éter
25 bis-(2,3-epoxi-2-metilpropílico), el producto de reacción de resorcina y éter bis-(2,3-epoxipropílico), y el producto de reacción de catequina y éter bis-(2,3-epoxipropílico).

Entre otros compuestos poliepoxídicos se incluyen los polímeros y copolímeros de los monómeros que contienen epóxido, que poseen al menos un enlace etilénico
30

343236



polimerizable. Cuando se polimeriza este tipo de monómero en ausencia sustancial de catalizadores ácidos o alcalinos, tal como en presencia de calor, oxígeno, compuestos peroxidados, luz actínica, y similares, experimentan una polimerización adicional en el enlace múltiple, dejando sin afectar al grupo epoxídico. Estos monómeros pueden polimerizarse consigo mismos o con otros monómeros etilénicamente insaturados, tal como estireno, acetato de vinilo, metacrilonitrilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, ftalato de dialilo, ftalato de vinil alilo, adipato de divinilo, acetato de cloralilo y pimelato de vinil metalilo. Entre los ejemplos ilustrativos de estos polímeros se incluyen el poli(éter-alil-2,3-epoxipropílico,) poli(crotonato de 2,3-epoxipropilo), copolímero de éter alil-2,3-epoxipropílico y estireno, copolímero de éter metalil-3,4-epoxibutílico y benzoato de alilo, poli(éter vinil-2,3-epoxipropílico), copolímero de éter alilglicídílico y acetato de vinilo, y poli-(4-glicidiloxiestireno).

En otro grupo de poliepóxidos se incluyen los ésteres epoxídicos de ácidos polivalentes, tales como ftalato de diglicídilo y adipato de diglicídilo, tetrahidroftalato de diglicídilo, maleato de diglicídilo, y similares.

Entre los miembros particularmente preferidos del grupo antes descrito están comprendidos los polímeros de los éteres 2-alquenilglicídílicos que tienen pesos moleculares de 300 a 1000 y un equivalente epoxídico mayor que 1,0, y preferiblemente de 1,2 a 6,0.

Entre otros poliepóxidos se incluyen los poliésteres poliepoxídicos que comprenden éteres de alcoholes

343236



epoxídicos y alcoholes polivalentes, como los obtenidos haciendo reaccionar preferiblemente en presencia de un compuesto que actúe como ácido, tal como ácido fluorhídrico, alcoholes polivalentes con epíclorhidrina o diclorohidrinas, y deshidroclorando luego el producto resultante, en presencia de un componente alcalino. Entre los ejemplos de alcoholes polivalentes que se pueden usar para este fin se incluyen, entre otros, el 1,2,6-hexanotriol, 1,5-pentanodiol, butilénglicol, glicerina, sorbita, manita, pentaeritrita, polialcohol alílico, polialcohol vinílico, trimetilolpropano, bis-(4-hidroxíciclohexil)-dimetiltetano, 1,4-dimetilobenceno, y similares; alcoholes éteres polivalentes, tales como triglicerina y dipentaeritrita; tioéteres polivalentes tales como sulfuro de 2,2'-dihidroxidietilo y sulfuro de 2,2', 2,3'-tetrahidroxidipropilo; mercaptoalcoholes tales como alfa-monotioglicerina, alfa-alfa'-ditioglicerina; ésteres parciales de alcoholes polivalentes, tales como monoestearina, monoacetato de pentaeritrita, y similares; y alcoholes polivalentes halogenados tales como el monocloruro de pentaeritrita, monocloruro de sorbita, monocloruro de glicerina, y similares.

Entre los miembros particularmente preferidos de este grupo están comprendidos los poliéteres glicídicos de alcoholes alifáticos polivalentes, que contienen de 2 a 10 átomos de carbono y tienen de 2 a 6 grupos hidroxilo, y más preferiblemente los alcanopolioles que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y tienen de 2 a 6 grupos hidroxilo. Tales productos tienen preferiblemente una equivalencia epoxídica mayor que 1,0, y aún más preferible-

343236



mente de 1,1 a 4, y un peso molecular de 300 a 1000.

5 Las composiciones de la invención se preparan mezclando la resina epoxídica, el carbamato de poliamina primaria endurecedor, y el compuesto tipo hidróxido activador en las proporciones adecuadas para desprender la amina libre suficiente para el endurecimiento de la resina epoxídica. La cantidad relativa de los componentes respectivos dependerá de los materiales concretos usados, y de la finalidad de la composición adhesiva.

10 Se pueden incorporar otros aditivos usuales tales como extensores, diluyentes, cargas y pigmentos, según se desee. Cuando los sistemas son líquidos, la carga y pigmento totales añadidos deben estar comprendidos entre 40 y 80%, basado en el peso total de la composición.

15 Entre estos modificadores resinosos, que se pueden usar en la invención, se pueden mencionar las resinas fenólicas, tales como resinas de anilina formaldehído; resinas de urea, tales como resinas de urea formaldehído; resinas de melamina, tales como resinas de melamina formaldehído; resinas de poliéster, tales como las producidas con ácidos polivalentes y alcoholes polivalentes, y que pueden
20 contener grupos carboxilo libres y/o hidroxilos alifáticos capaces de reaccionar con las resinas epoxídicas; resinas vinílicas tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y similares; resinas de isocianato (poliuretanos), caracterizadas por el radical N-C-O, extremadamente reactivo, que es capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo presentes en la cadena de resina epoxídica, y entre los cuales son
25 típicos los diisocianatos monómeros, tal como toliéndiisocianato, difenil-metano-4,4'-diisocianato y 3,3'-bitolilén-
30

343236



4,4'-diisocianato; resinas fluorocarbonadas tales como politetrafluoroetileno, politrifluoromonocloroetileno y similares; y resinas de silicona. La adición de tales modificadores resinosos es bien conocida en la técnica. Los modificadores resinosos pueden variar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100% o más, en peso, basado en el peso de la resina epoxídica.

Entre los materiales sólidos inertes finamente divididos adecuados para ser usados con las resinas epoxídicas se incluyen cargas, tales como amianto, albalita, sílice, mica, polvo de sílex, cuarzo, criolita, sulfato cálcico, cemento Portland, caliza alúmina atomizada, baritas, talco, pirofilita, tierra de diatomeas, y otros materiales similares. También se pueden mencionar los pigmentos, tal como dióxido de titanio, rojo cadmio, negro de humo, polvo de aluminio y similares.

Si se desea, se pueden añadir a la resina epoxídica otros colorantes adecuados. Entre ellos son típicos el Rojo Fijo National, Verde Condensación Calco A.Y., Azul Condensación Calco, Marrón Bismark, Blue Lake (13% Azul Ponsal, 10% hidrato de aluminio y 77% blanco fijo), Krebs BP-179-D, Blue Lake Krebs BP-258-D, Lithol Tower, Amarillo Cromo, Azul Hierro, Azul Milari, Verde Monastral, Matizador Castaño, Verde Cromo, Naranja Cromo, Rojos de óxido de hierro, Polvo de aluminio, y agentes de opacidad tales como sílice de diatomeas y aerogel de sílice. Sin embargo, los materiales de color han de ser elegidos de manera que no sean reactivos con las resinas epoxídicas ni los otros ingredientes, a la temperatura ambiente, ya que de lo contrario podrían causar mala estabilidad en el almacenamiento, y afectar

343236



también a la conservación del carácter adhesivo.

Los materiales sólidos inertes finamente divididos adecuados para ser usados aquí pueden tener un tamaño medio de partícula comprendido entre aproximadamente 420 y 26 micras. El tamaño exacto de los materiales sólidos inertes finamente divididos dependerá de la aplicación concreta de las composiciones.

Los siguientes ejemplos se incluyen para aclarar más la invención, y no se pretende que sean limitativos en forma alguna. Las partes en peso se refieren a gramos.

EJEMPLO 1

En este ejemplo, un carbamato de etiléndiamina comprado con la marca registrada Diek nº 2 fué combinado con una resina epoxídica líquida que tenía un equivalente epoxídico aproximadamente igual a 190 y una viscosidad de 100 a 160 poises a 25°C. Esta resina epoxídica era del tipo de bisfenol A y éter diglicidílico, comprada con la marca registrada Epon 828.

El carbamato de etiléndiamina y el epóxido líquido fueron mezclados íntimamente, formando una pasta fluida en la concentración siguiente:

1 equivalente reactivo de resina epoxídica por 3 equivalentes reactivos de carbamato y por 2 equivalentes reactivos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Se añadió a la mezcla una cantidad de agua igual al 30%, basado en el peso del epóxido.

La mezcla resultante era un fluido viscoso y fino que tenía aspecto opaco.

343236



Al cabo de 18 horas la mezcla se había hecho dura y estaba firmemente unida a su recipiente.

EJEMPLO 2

5

En este ejemplo, unas mezclas de 1 equivalente de la resina epoxídica del ejemplo 1 y 3 equivalentes de carbamato de etiléndiamina fueron mezcladas con 3 equivalentes de diversos hidróxidos, y la liberación de amina libre fué determinada por el curado resultante, notado después de añadir agua.

10

- (a) 20,0 partes en peso de resina epoxídica
8,2 partes en peso de carbamato
8,7 partes en peso de $Mg(OH)_2$
6,0 partes en peso de agua

15

- (b) 20,0 partes en peso de resina epoxídica
8,2 partes en peso de carbamato
12,0 partes en peso de NaOH
6,0 partes en peso de agua

20

- (c) 20,0 partes en peso de resina epoxídica
8,2 partes en peso de carbamato
7,8 partes en peso de $Al(OH)_3$
5,0 partes en peso de agua

25

- (d) 20,0 partes en peso de resina epoxídica
8,2 partes en peso de carbamato
37,5 partes en peso de NH_4OH (acuoso)
(No se añadió agua, debido al amoniaco acuoso)

30

343236



- (e) 20,0 partes en peso de resina epoxídica
8,2 partes en peso de carbamato
7,2 partes en peso de LiOH
6,0 partes en peso de agua
- 5 (f) 20,0 partes en peso de resina epoxídica
8,2 partes en peso de carbamato
16,8 partes en peso de KOH
8,0 partes en peso de agua

10 Todas las mezclas anteriores, con excepción de la (c), que es $\text{Al}(\text{OH})_3$, presentaron buen endurecimiento en aproximadamente 18 horas. La (c) permaneció como masa fluida y no mostró signo de endurecimiento al cabo de varios días.

15 EJEMPLO 3

Se hizo una serie de mezclas, como en el ejemplo 2, pero en esta serie el carbamato usado fué carbamato de hezametiléndiamina, que fué comprado con la marca registrada Diak nº 1.

20 Se obtuvieron resultados similares haciendo tales las sustancias alcalinas, excepto el $\text{Al}(\text{OH})_3$, que se libera-se amina libre y tuviese lugar la subsiguiente polimerización. De nuevo, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ no pudo causar ninguna reacción.

25 EJEMPLO 4

Se mezclaron dos resinas epoxídicas, para su uso en este ejemplo.

30 Se mezclaron 42,5 partes en peso de un poliepóxi-do alifático de poca viscosidad, Epon 871, usado para comuni-car flexibilidad, que tiene un equivalente epoxídico de 390

343236

10.10.67



a 470, con 70,0 partes en peso de una segunda resina flexibilizadora, Epon 872, que tiene un equivalente epoxídico de 650 a 750.

5 A esta mezcla se añadieron 16 partes en peso de Diak nº 2, 24 partes en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 10 partes en peso de agua.

Después de mezclar a fondo durante aproximadamente 5 min, se preparó por colada una pieza 25,4 x 153 x 6,4 mm. Al cabo de aproximadamente 24 horas, la pieza
10 obtenida por colada se podía retirar del molde. Era extremadamente flexible, y se podía torcer y doblar casi de cualquier manera, sin daños.

La pieza obtenida por colada siguió siendo flexible incluso después de un envejecimiento de 2 meses a
15 temperatura ambiente.

EJEMPLO 5

Este ejemplo muestra la decidida ventaja de un tiempo de trabajo aumentado, derivada de la invención aquí
20 expuesta. Las siguientes composiciones fueron mezcladas, introducidas en recipientes de espuma de estireno, aislados enterrándolos en vermiculita expandida, y el desprendimiento de calor en cada una fué registrado usando termopares, frente al tiempo. En consecuencia, las condiciones
25 son solo parcialmente adiabáticas, permitiendo una elevación de la temperatura hasta el punto en que la pérdida de calor es igual que el calor generado por la polimerización y luego un enfriamiento gradual por pérdida de calor al aislamiento.

30

343236



- (1) 10 partes en peso de etiléndiamina) control
 100 partes en peso de Epon 828 }

- (2) 41 partes en peso de carbamato de etiléndiamina
 100 partes en peso de Epon 828
 60 partes en peso de Ca(OH)_2
 20 partes en peso de agua

- (3) 10 partes en peso de etiléndiamina) control
 100 partes en peso de Epon 828 }
 60 partes en peso de Ca(OH)_2 }
 20 partes en peso de agua }

En el gráfico de la figura 1 se ilustra como el máximo desprendimiento de calor se retrasa desde aproximadamente 20 min hasta 80 min, por adición de agua y Ca(OH)_2 pero muestra además 100 min adicionales de vida en el recipiente, que se pueden obtener por uso del sistema de carbamato aquí expuesto.

EJEMPLO 6

La siguiente composición fué mezclada para ser usada como adhesivo de punto de partida: 50,0 partes en peso de la resina epoxídica del ejemplo 1, 20,5 partes en peso de carbamato de etiléndiamina, 30,0 partes en peso de Ca(OH)_2 , y 4,0 partes en peso de éter fenil glicidílico.

El éter fenil glicidílico fué añadido para reducir la viscosidad. Después de un mezclado cuidadoso e íntimo de los componentes, la composición fué aplicada a un trozo de tabique (yeso) con una llana con muesca de 2,4 mm. En el adhesivo aplicado con la llana se fijó un azulejo de pared, absorbente, que había sido empapado en agua

343236



durante 15 min y dejado escurrir durante 15 min.

Al cabo de 18 a 20 horas, la unión efectuada por el agua que se podía obtener del azulejo era tan fuerte que solo se pudo retirar éste destruyendo el tabique.

5 Este ejemplo señala que no es necesario añadir el agua directamente a la composición, sino que puede ser obtenida del medio ambiente.

EJEMPLO 7

10 En este ejemplo se volvió a usar la composición del ejemplo 6, sin adición de agua.

Se aplicó un revestimiento de 3,2 mm a un bloque de ceniza húmedo, y análogamente a un bloque de ceniza seco.

15 El endurecimiento del revestimiento en el bloque de ceniza húmedo fué observado en aproximadamente 48 horas. El endurecimiento del revestimiento en el bloque de ceniza seco fué más lento, y estaba teniendo lugar debido a la humedad del aire.

20 Después de varios días se efectuó un curado total en el bloque de ceniza seco, por aplicación de agua con un pincel. El agua no afectó de modo adverso al aspecto del revestimiento, sino que aceleró el curado que ya estaba teniendo lugar.

25 Un revestimiento similar, hecho con esta composición, fué puesto en un azulejo de pared, absorbente y seco y puesto en un recinto con 100% de humedad, y curado hasta formar un material polímero duro en aproximadamente 30 horas.

30

343236

EJEMPLO 8



En este ejemplo se usaron dos resinas epoxídicas del tipo de novolac epoxídico, junto con el tipo usual de éter diglicidílico.

5

En la composición (a) se combinó Epon 154, que tiene una viscosidad de 350 a 700, a 52°C, un peso por epóxido de 176 a 181, y una densidad igual a 1,23, con una cantidad igual de Epon 828 (la resina epoxídica del ejemplo 1).

10

Se añadieron cantidades adecuadas de carbamato de etiléndiamina y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y la mezcla fué activada por adición de aproximadamente 13% de agua, basado en el peso total de los componentes reactivos.

15

Unas piezas obtenidas por colada de esta mezcla se curaron hasta formar polímero duro en 20 horas.

Análogamente, en la composición (b) se combinó Epon 152, que tiene una viscosidad de 14 a 20 poises a 52°C un peso por epóxido de 172 a 179, y una densidad igual a 1,21, con una cantidad igual de Epon 828.

20

Esta composición fué curada de formar similar a la composición (a), y también fué un sólido polímero muy duro al cabo de 20 horas.

25

Se debe conseguir alguna ventaja por incorporación de los epóxidos de novolac, debido a su gran funcionalidad, de la que se dice que refuerza la resistencia química y las propiedades a alta temperatura.

30

Las composiciones preparadas según la invención son mezclas estables, que se pueden curar mediante agua, vapor de agua o humedad, y que cumplen los objetivos expuestos, y se pueden usar como adhesivos, composiciones para

343236



consolidación, o materiales de ornamentación tipo moldura, morteros, revestimientos para superficies secas o húmedas, compuestos para calafatear, membranas protectoras, aditivos polímeros para cementos hidráulicos tales como cemento portland, para comunicar propiedades físicas y químicas perfeccionadas, y similares.

La invención no se ha de limitar a la anterior descripción ni a los ejemplos que se presentan simplemente como ilustrativos de la invención. Los cambios y variaciones de la invención que imaginen las personas versadas en la técnica han de ser considerados dentro del ámbito de la invención. El ámbito de la invención ha de ser determinado por las reivindicaciones adjuntas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 21 de Julio de 1966 bajo el Nº 566.753, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

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 siguientes:

1.- Procedimiento para formar una composición de resina adhesiva, que comprende mezclar: (a) un carbamato de poliamina como endurecedor; (b) una resina epoxídica que tiene al menos dos grupos epoxídicos $\text{-}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-}$ por

30

17 OCT



molécula; y (c) un compuesto tipo hidróxido como activador y (d) poner en contacto dicha composición con una cantidad de agua suficiente para iniciar una reacción química que descompone a dicho carbamato, desprendiendo amina libre como endurecedor; y (e) participando dicha amina endurecedora en una reacción de reticulación con dicha resina epoxídica, y polimerizando a dicha resina.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agua es humedad atmosférica.

10

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agua es proporcionada por azulejos que han sido empapados en agua, y a los que se ha dejado escurrir antes de ponerlos en contacto con la composición.

15

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, donde la reacción se efectúa por al menos uno de los siguientes medios: adición de agua antes de aplicación; mediante humedad proporcionada después de la aplicación, por pulverización, aplicación a pincel o mediante esponja; por la humedad relativa de la atmósfera; y por la superficie o substrato sobre el cual se aplica el revestimiento.

20

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, donde la reacción se efectúa por adición de agua, pulverizando agua sobre una capa de dicha composición.

25

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, donde la reacción se efectúa por adición de agua desde la superficie a la que se aplica dicha composición.

7.- Método para aplicar un revestimiento adhesivo a una superficie, que comprende mezclar; (a) un carbamato de poliamina como endurecedor;

30

(b) una resina epoxídica que tiene al menos dos

10.10.67

- 24

343236



grupos epoxídicos $\text{-}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-}\text{C-}$ por molécula; y (c) un compues-
to tipo hidróxido como activador; (d) aplicar un revesti-
miento de dicha composición a una superficie; y (e) poner
en contacto con agua a dicha composición, después de haber
5 sido aplicada a dicha superficie.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7,
donde dicha agua es aplicada por uno de los siguientes mé-
todos; pulverización, aplicación a pincel o a esponja
a partir de la atmósfera, y a partir de la superficie.

10 9.- Un procedimiento para formar una composición
de resina adhesiva.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede representado en el dibujo que se acompaña y con los
fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de veinticinco hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

07 OCT 1967

Madrid,

P.A.

Alberto de Euzkadi
Per Espainia

13.10.67

VHM.

343236

035864

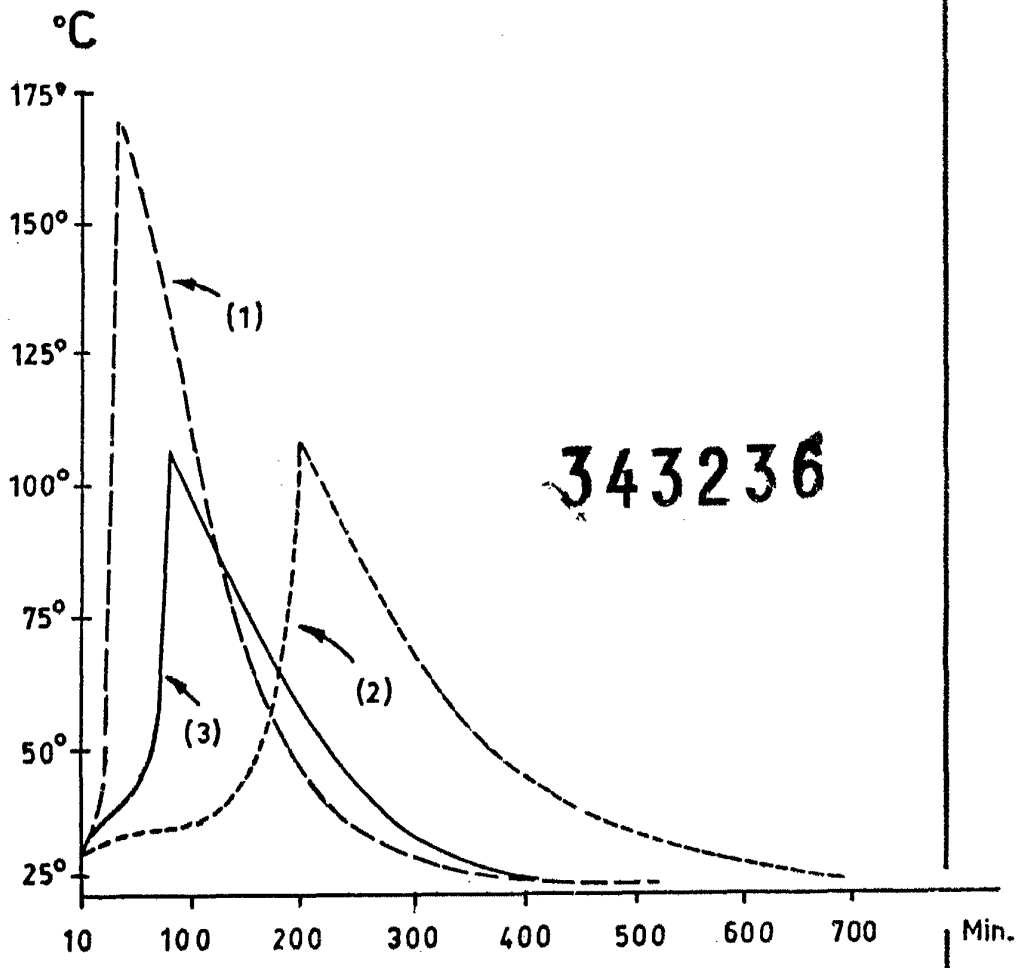


Fig. 1

Alberto de Elzabur
Porto Alegre