

383700

10
-1 MAR 1973

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>08</u> <u>E04</u>
SUBCLASE <u>G</u> <u>F</u>

P.- 45.659

Cas S. 64/6
TCA 24

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

A nombre de SELS ET PRODUITS CHIMIQUES

entidad belga

establecida en 21, rue de l'Arbre-Bénit, Bruselas,
Bélgica

po: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES
ADHESIVAS A BASE DE RESINAS EPOXIDICAS"
(Clase Internacional C08g C04b)

383700



La presente invención se refiere al recubrimien-
to de sustratos con baldosas cerámicas vítreas y no ví-
treas, y similares, y a composiciones líquidas mejoradas
de resina epoxídica que dan uniones firmes y resistentes
5 entre los sustratos y las baldosas, y juntas resistentes,
firmes, sin fisuras y flexibles entre las baldosas.

Cuando se utilizan las composiciones convencio-
nales de resinas epoxídicas, por ejemplo como compues-
tos para juntas, para rellenar los huecos que quedan en
10 tre las baldosas, y usos similares, o para unir los bor-
des de baldosas adyacentes, tienen tendencia a fluir o
desprenderse con el tiempo.

Se ha sugerido dar a estas composiciones resis-
tencia a la fluencia y propiedades de ausencia de descuel-
15 gue o desprendimiento por medio de la adición de sólidos
inertes finamente divididos, por ejemplo cargas, pigmen-
tos, etc., así como ciertos otros extendedores reactivos
y no reactivos. Estos materiales se han añadido tanto a
resinas epoxídicas de calidad de alta viscosidad como de
20 baja viscosidad.

Sin embargo, las mezclas resultantes tienen va-
rias desventajas: (1) los aditivos descritos aumentan la
viscosidad de la composición, requiriendo así un mayor
trabajo durante su aplicación y limpieza; (2) la mayor
25 viscosidad no evita la fluencia o el descuelgue de estas

383700



composiciones, sino que simplemente retrasa estas propiedades perjudiciales durante un período indefinido de tiempo; y (3) en ocasiones, estas composiciones de la técnica anterior se reciben en tres partes diferentes, lo que obliga al usuario a mezclar una parte de carga y una parte de endurecedor con una parte de resina epoxídica, para dar las propiedades de trabajo deseadas. Este mezclado en el punto de trabajo tiene el peligro de preparar mezclas no uniformes, que demasiado frecuentemente son consideradas "iguales" por el que las mezcla.

Es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones líquidas de resina epoxídica que contienen proporciones relativamente pequeñas de materiales sólidos inertes finamente divididos, y que tienen una estructura estable similar a un gel, que, cuando se hacen reaccionar con un agente de reticulación adecuado, producen adhesivos curados que están sustancialmente exentos de las perjudiciales propiedades de correrse o descolgarse y fluir discutidas anteriormente, y que son inherentes a las composiciones convencionales de resinas epoxídicas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones adhesivas de resina epoxídica que pueden emulsionarse en agua y ser eliminadas fácilmente.

383700



mente por la misma.

Un objeto más de la presente invención es proporcionar un método para enlechar y fijar baldosas con las composiciones adhesivas perfeccionadas de resinas epoxídicas expuestas anteriormente.

Otros objetos de la invención se deducirán claramente en parte, y en parte serán evidentes, en la siguiente Memoria descriptiva.

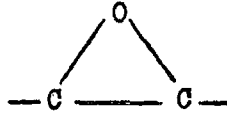
Según la presente invención, se ha descubierto que la adición de pequeñas cantidades de agua a composiciones de resinas epoxídicas que comprenden sólidos inertes finamente divididos produce una estructura similar a un gel en la composición, que es extremadamente estable durante su almacenamiento. El gel resultante de resina epoxídica puede endurecerse por adición de un agente de reticulación adecuado, para producir composiciones adhesivas de resina epoxídica exentas de las propiedades perjudiciales de fluencia y descuelgue descritas anteriormente.

Los epóxidos resinosos adecuados para su empleo en la presente invención comprenden aquellos compuestos que tienen al menos dos grupos epoxídicos, es decir, al menos dos grupos

25

21-2-73

383700



5 Los poliepóxidos pueden ser saturados o no saturados, ali-
fáticos, cicloalifáticos o heterocíclicos, y pueden es-
tar sustituidos, si se desea, con sustituyentes tales co-
mo átomos de cloro, grupos de hidroxilo, radicales de éter,
y similares. También pueden ser monoméricos o poliméri-
cos.

10 Los ejemplos de los poliepóxidos incluyen, en-
tre otros, el dioleato de glicerina epoxidado, 1,4-bis-
(2,3-epoxipropoxi)benceno, 1,3-bis(2,3-epoxipropoxi)ben-
ceno, 4,4'-bis(2,3-epoxipropoxi)difenil éter, 1,8-bis(2,3-
15 -epoxipropoxi)-octano, 1,4-bis(2,3-epoxipropoxi)-ciclohe-
xano, 4,4'-bis(2-hidroxi-3,4'-epoxibutoxi)-difenildimetil-
metano, 1,3-bis(4,5-epoxipentoxi)-5-clorobenceno, 1,4-
bis(3,4-epoxibutoxi)-2-clorociclohexano, 1,3-bis(2-hidro-
xi-3,4-epoxibutoxi)benceno, 1,4-bis y (2-hidroxi-4,5-epo-
20 xipentoxi)benceno.

Entre los epóxidos preferidos se encuentran los
epoxi poliéteres de fenoles polivalentes, obtenidos hacien-
do reaccionar un fenol polivalente con un epóxido que con-
tiene halógeno, o dihalohidrina, en presencia de un medio
25 alcalino. Los fenoles polivalentes que pueden usarse para

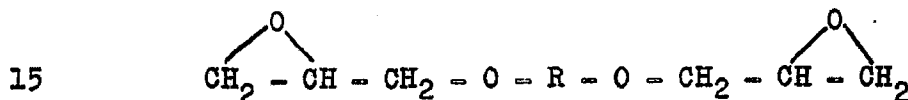
383700



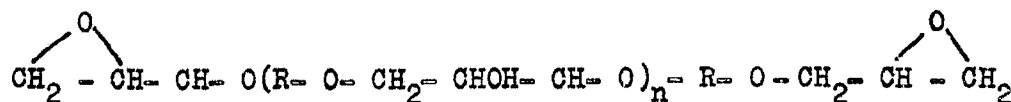
1973

este fin incluyen, entre otros, el resorcina, catequina, hidroquinona, metil-resorcina, o fenoles polinucleares, tales como el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 4,4-dihidroxibenzofenona, bis(b-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)pentano, y 1,5-dihidroxi-naftaleno. Los epóxidos que contienen halógeno pueden ilustrarse además por el 3-cloro-1,2-epoxibutano, 3-bromo-1,2-epoxihexano, 3-cloro-1,2-epoxioctano, y similares.

Los productos monoméricos producidos por este método a partir de fenoles divalentes y epiclorhidrina pueden representarse por la fórmula general:



en la que R representa un radical divalente de hidrocarburo del fenol divalente. Los productos poliméricos no son, en general, una sola molécula simple, sino una mezcla compleja de poliéteres de glicidilo de la fórmula general:



en la que R es un radical divalente de hidrocarburo del

383700



1973

fenol divalente, y n es un número entero de la serie 0, 1, 2, 3, etc. Aunque para cualquier molécula aislada del poliéter n es un número entero, el hecho de que el poliéter obtenido sea una mezcla de compuestos hace que el valor determinado de n sea un valor medio que no es necesariamente cero o un número entero. En algunos casos, los poliéteres pueden contener una proporción muy pequeña de material con uno o ambos de los radicales de glicídilo terminales en forma hidratada.

Los poliéteres de glicídilo antes descritos de los fenoles divalentes pueden prepararse haciendo reaccionar las proporciones requeridas del fenol divalente y de la epiclorhidrina en un medio alcalino. La alcalinidad deseada se obtiene añadiendo sustancias básicas, tales como hidróxido de sodio o de potasio, preferiblemente en exceso estequiométrico con respecto a la epiclorhidrina. La reacción es efectuada preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 50° a 150°C. El calentamiento se continúa durante varias horas para efectuar la reacción, y el producto es después desprovisto de sal y base por lavado.

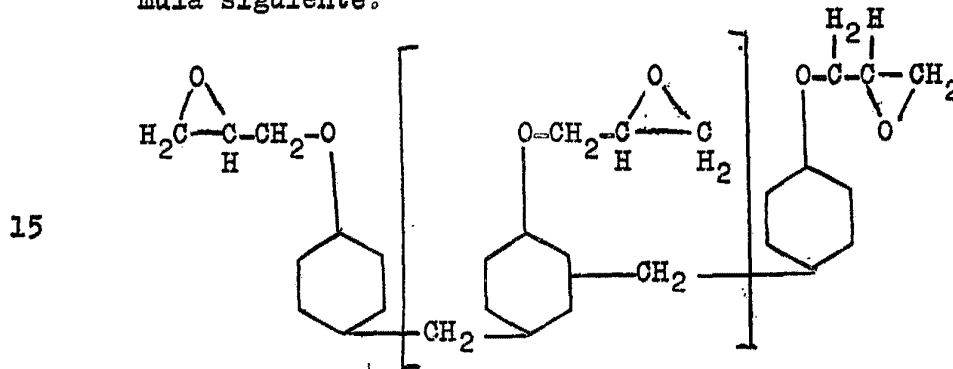
Estas resinas de epóxido están disponibles en varias formas, desde un líquido viscoso hasta una resina sólida. Son especialmente adecuadas las resinas que son líquidas o se encuentran cerca de su punto de reblandecimiento.

383700



decimiento a temperatura ambiente.

Son ejemplos típicos de las resinas epoxídicas que pueden emplearse las del tipo de epíclorhidrina-bis-fenol vendidas con las marcas de fábrica de "Epon Resins", "Gen Epoxy", "DER Resins", "ERL Resins", "Epi-Rez"; los
5 compuestos epoxidados de ácido peracético vendidos con la marca de fábrica de "Unox Diepoxides", y los compuestos epoxídicos trifuncionales vendidos con la marca de
10 fábrica de "Epiphen". Un ejemplo del tipo de compuestos trifuncionales es el "Epiphen" ER-823, que tiene la fórmula siguiente:



La resina epoxídica adecuada para su empleo en la presente invención ha de contener entre aproximadamente 5 y 400 por ciento, y preferiblemente entre aproximadamente 10 y 300 por ciento, en peso, y con respecto al
25 peso de la resina epoxídica, de un sólido inerte fina-

383700



1973

mente dividido.

La cantidad de agua añadida a las composiciones de resinas epoxídicas descritas para producir la estructura de gel, puede variar entre aproximadamente 0'5 y 15 por ciento en peso de la resina epoxídica.

Los materiales sólidos inertes y finamente divididos adecuados para su empleo en la presente invención incluyen las cargas, tales como amianto, albalita, sílice, mica, sílex en polvo, cuarzo, criolita, cemento Portland, piedra caliza, alúmina atomizada, barita, talco, pirofilita, varias arcillas, tierra de diatomeas, y otros materiales similares. Pueden citarse también pigmentos, tales como el dióxido de titanio, rojo de cadmio, negro de humo, polvo de aluminio, y similares.

Si se desea, pueden añadirse otros colorantes adecuados a la resina epoxídica. Son ejemplos típicos: National Fast Red; Calco Condensation Green A.Y.; Calco Condensation Blue; Bismarck Brown; Blue Lake (13% de Ponsal Blue, BP-179-D, Blue Lake Krebs BP-258-D, Lithol Tower, amarillo de cromo, azul de hierro, azul Milari, verde Monastral, tonificador marrón, verde de cromo, anaranjado de cromo, rojos de óxido de hierro, aluminio en polvo, y agentes opacificantes, como sílice de diatomeas y aerogel de sílice. No obstante, los materiales colorantes han de seleccionarse de modo que sean no reactivos

383700



con las resinas epoxídicas y demás ingredientes a temperatura ambiente, ya que en caso contrario ésto podría causar una deficiente estabilidad en almacenamiento y afectar también a la conservación de adhesividad.

5 Los materiales sólidos inertes finamente divididos adecuados para su empleo en la invención pueden tener un tamaño medio de partículas comprendido entre aproximadamente malla de 37 micras y 497 micras de abertura, y preferiblemente entre aproximadamente 37 y 149 micras de abertura. El tamaño exacto de los materiales sólidos inertes finamente divididos depende de la aplicación particular de las composiciones.

10 Además de materiales sólidos finamente divididos, puede añadirse una amplia variedad de modificadores resinosos a los sistemas de resinas epoxídicas descritos en la Memoria. Entre éstos pueden citarse las resinas fenólicas, tales como las resinas de anilina-formaldehído; resinas de urea, tales como las resinas de urea-formaldehído; resinas de melamina, tales como las resinas de melamina-formaldehído; resinas de poliéster, tales como las producidas a partir de ácidos polibásicos y alcoholes polihidroxilados, y que pueden contener grupos carboxílicos y/o grupos hidroxílicos alifáticos libres capaces de reaccionar con las resinas epoxídicas;

15

20

25 resinas vinílicas, tales como las de cloruro de vinilo

383700



cloruro de vinilideno, y similares; resinas de isociana
to (poliuretanos), caracterizadas por tener el radical
-N-C-O, extremadamente reactivo, que es capaz de reac-
cionar con grupos hidroxílicos presentes en la cadena
5 de la resina epoxídica, de los que son típicos los diiso-
cianatos monoméricos, tales como el toluilendiiisociana-
to, difenil metano 4,4'-diisocianato, y 3,3'-butolilen-
-4,4'-diisocianato; resinas fluorocarbonadas, tales co-
mo el politetrafluoroetileno, politrifluoromonocloroeti-
10 leno, y similares; y resinas de siliconas. La adición
de estos modificadores resinosos es muy conocida en la
técnica. Los modificadores resinosos pueden estar com-
prendidos entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100
por ciento, o más, con respecto al peso de la resina
15 epoxídica.

Un modificador resinoso especialmente adecuado
para su empleo en la presente invención es la resina
de poliestireno, y este modificador es el preferido. La
resina de poliestireno ha de comprender entre aproxima-
20 damente 10 y aproximadamente 50 por ciento en peso, y
preferiblemente entre aproximadamente 20 y 40 por cien-
to, con respecto al peso de la resina epoxídica. Se ha
descubierto que la resina de poliestireno aumenta consi-
derablemente la flexibilidad de las uniones producidas
25 con las composiciones de resinas epoxídicas descritas

21-2-73

383700



en la presente invención.

Con las composiciones de resina epoxídica descritas puede utilizarse cualquier agente adecuado de curado o reticulación. Como típicos pueden citarse los agentes de curado amínicos, es decir aminas que contienen al menos 1, y preferiblemente al menos 2 átomos de nitrógeno amínicos, tales como la etilendiamina, etilendiamina, propilendiamina, dietilentriamina, di-
5 propilentriamina, trietilentetramina, tripropilentetramina, tetraetilenpentamina, tetrapropilenpentamina, y
10 mezclas de las anteriores. Pueden citarse también las alcohol-poliaminas superiores, tales como las alcohol-poliaminas en las que el grupo de alcohol es butilo, hexilo, octilo, etc.

15 Por su mayor disponibilidad, pueden utilizarse aminas polifuncionales, producidas comercialmente, en esta invención, con igual éxito que el obtenido empleando aminas puras. Son ejemplos de estas aminas disponibles en el comercio las de marca de fábrica "Duomeen
20 O" y "Duomeen S". El "Duomeen O" consta esencialmente de una mezcla de N-alcohol trimetilendiaminas derivadas de ácido oleico de pureza técnica. El contenido de grupos de alcohol se distribuye como sigue:

25

383700



Tanto por ciento

C-14	2
C-16	5
C-18	93

5

El "Duomeen S" consta esencialmente de una mezcla de N-alcohol trimetilaminas derivadas de ácidos de soja. El contenido de grupos de alcohol se distribuye aproximadamente como sigue:

10

Tanto por ciento

C-16	13
C-18	87

15

Como agentes de curado adecuados pueden citarse también los dioles tales como el bisfenol A, dietilenglicol, dipropilenglicol, pinacol, y similares. Los agentes de curado adecuados incluyen también los fenoles y alcoholes, como es conocido en la técnica. Véase, por ejemplo, Lee y otros., Epoxy Resins, McGraw-Hill, 1957, pags. 63 a 140. Con estos agentes de curado pueden usarse, de manera conocida en la técnica, catalizadores adecuados, tales como los hidróxidos de metales alcalinos, bencildimetilamina, e hidróxido de bencil-trimetilamonio.

20

25

También pueden utilizarse como agentes de curado ácidos

383700



5 orgánicos y anhídridos de ácido adecuados. Son típicos de estos los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos que contienen hasta 10 o más átomos de carbono, anhídrido acético, anhídrido ftálico, y similares. El empleo de los agentes anteriores de curado o reticulación es muy conocido en la técnica.

10 Los agentes de curado o reticulación preferidos para la composición de resina epoxídica descrita en la Memoria son ciertos endurecedores de epóxidos de poli-amino-amina.

15 Los endurecedores de epóxidos de poli-amino-amina son producidos por copolimerización de poliaminas con ácidos policarboxílicos, dejándose transcurrir la reacción de copolimerización hasta tal punto que los productos obtenidos son solubles tanto en la resina epoxídica como en agua.

20 Al efectuar la reacción de polimerización es importante utilizar poliamina en exceso, de modo que haya presente poliamina sin reaccionar en el copolímero resultante. Si no queda nada de amina sin reaccionar, se pierde la solubilidad en agua, y los productos no poseen la capacidad requerida para endurecer un polímero de epóxido. Ni estos productos de reacción son solubles en la resina epoxídica y en agua.

25 Se preparan endurecedores amínicos adecuados

383700



1973

te de entre aproximadamente 90 y 500.

Los ejemplos de las poliaminas que pueden utilizarse para producir estos endurecedores incluyen la etilendiamina, propilendiamina, dietilentriamina, dipropilentríamina, trietilentetramina, tripropilentetramina, tetraetilenpentamina, tetrapropilentetramina, y mezclas de las anteriores. Pueden citarse también las alcohol-poli-
5 -poliaminas superiores que satisfacen las anteriores fórmulas, tales como las alcohol-poli-
10 -poliaminas en las que el grupo de alcohol es butilo, hexilo, octilo, etc. El radical de hidrocarburo R_1 unido a los átomos de nitrógeno amínicos puede tener hasta 50 átomos de carbono o más. Preferiblemente, sin embargo, el radical de hidrocarburo tiene menos de aproximadamente 30 átomos de carbono.

15 Son especialmente adecuadas las poliaminas que tienen un valor de n de al menos 4, o poliaminas en las que el peso-fórmula de R es mayor de aproximadamente 90. Se ha comprobado que cuando se utilizan poliaminas en las que n es un número entero de menos de 4, ó R es de
20 un peso molecular inferior a 90, no se obtiene una acción endurecedora satisfactoria. Se cree que esto se debe en parte a la reacción de estas poliaminas de bajo peso molecular con ácidos policarboxílicos, para formar
25 compuestos que tienen un alto punto de fusión, compuestos que requieren altas temperaturas de reacción, por

383700



ej. superiores a la temperatura de descomposición de las poliaminas, para efectuar la fusión que precede a la reacción de amidación. Se observan los mismos problemas cuando, por ejemplo, se emplea un ácido policarboxílico, por ej $R(COOH)_2$, en el que R es de bajo peso molecular. Otra dificultad que se encuentra cuando se utilizan poliaminas y ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular, es que los productos de reacción obtenidos son insolubles en polímeros epoxídicos, y por tanto no son capaces de actuar como endurecedores.

Los ácidos policarboxílicos adecuados para la reacción con las poliaminas antes descritas para producir los endurecedores de epóxidos de poliamido-amina, tienen al menos dos grupos carboxílicos, y pueden representarse por medio de la fórmula $R(COOH)_n$, donde R es un radical de hidrocarburo que puede ser saturado o no saturado, alifático, cicloalifático o heterocíclico, y n es un número entero que tiene un valor de al menos 2. Entre los ácidos policarboxílicos preferidos se encuentran los ácidos dicarboxílicos saturados de cadena recta, tales como el ácido adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, nonandicarboxílico, y los miembros superiores de esta serie, incluyendo sus mezclas. Pueden citarse también los ácidos dicarboxílicos no saturados de cadena recta, incluyendo el ácido citrocónico ácido

383700



mesacónico y ácido itacónico. Son especialmente adecuados los denominados ácidos resínicos. Pueden clasificarse como ácidos diterpénicos, siendo un constituyente principal el ácido abiético. Cuando se dimerizan estos ácidos diterpénicos el resultado es un ácido dicarboxílico. Son particularmente útiles los ácidos diterpénicos que, una vez dimerizados, tienen un peso-fórmula de aproximadamente 300 a 900, y preferiblemente entre aproximadamente 500 y 600.

10 Los endurecedores de epóxidos de poliamido-amina se producen disolviendo el ácido policarboxílico y la poliamina en un disolvente orgánico adecuado, en el que son solubles la poliamina y el ácido policarboxílico. La proporción de la poliamina es superior a la requerida estequiométricamente para reaccionar con el ácido policarboxílico. La proporción de poliamina en exceso es preferiblemente de al menos 5 por ciento, y puede ser de entre aproximadamente 5 y 200 por ciento, o superior, y preferiblemente entre aproximadamente 50 y 150 por ciento, con respecto al ácido policarboxílico. El disolvente empleado no es crítico, ya que después de la mezcla el disolvente es extraído preferiblemente, por ejemplo por evaporación. El residuo que queda después de la evaporación del disolvente es después calentado hasta 25 una temperatura de entre aproximadamente 100 y 200°C,

383700



proporción añadida de dietilentriamina era del 10% en peso, con respecto al peso de la resina epoxídica y la resina de poliestireno presentes en la composición resinosa gelificada indicada anteriormente.

5 Este mezcla produjo un material muy trabajable, satisfactorio para enlazar baldosas. El adhesivo resultante mostraba buena resistencia a la fluencia y propiedades de ausencia de descuelgue en las juntas de las baldosas, y curaba fácilmente formando una junta dura y libre de fisuras, o grietas.

10

Ejemplo 2

El endurecedor de poliamido-amina fué preparado disolviendo 14.6 partes en peso de ácido adipico en 100 partes en peso de alcohol etílico, y a esta mezcla se le añadieron 40.0 partes en peso de N-octanocentimetilendiamina. Una vez efectuada la disolución, la mezcla resultante fué calentada para evaporar el alcohol, y después colocada durante 16 horas en una estufa mantenida a 120°C. por enfriamiento se obtuvo una pasta de color pardo anaranjado. Esta era lentamente soluble en un peso igual de agua, produciendo una disolución gelatinosa.

15

20

Se prepararon una base de resina y una composición endurecedora pigmentaria.

25

383700 -1



La base de resina se preparó como se describe en el Ejemplo 1, y tenía la siguiente composición:

		Tanto por ciento <u>en peso</u>
5	Resina epoxídica(Epon 820)	29'86
	Resina de poliestireno	8'89
	Dióxido de titanio	19'27
	Blanco fijo	39'04
10	Agua	2'40
		<u>100'0</u>

La composición endurecedora pigmentaria tenía la composición siguiente:

		Tanto por ciento <u>en peso</u>
15	Endurecedor de poliamido-amina	31'90
20	TiO ₂	8'62
	Blanco fijo	45'69
	Sílice (malla de 44 micras)	13'79
		<u>100'0</u>

La resina epoxídica utilizada fue la misma que la descrita en el Ejemplo 1. El endurecedor de epó

21-2-73



xido de poliamida-amina era el preparado en este ejemplo, indicado anteriormente.

5 1'5 partes en peso de la base de resina se mezclaron con 1'0 parte en peso de la composición enurecedora pigmentaria, y se produjo una composición uniforme y fácilmente extendible. La composición fué extendida sobre una superficie de pared, a la que se adherieron baldosas cerámicas vitrificadas separadas entre sí. Las juntas entre las baldosas fueron así re-
10 llenadas con esta composición de enlechado o cementación. El material en exceso fué retirado de la cara o superficie frontal de las baldosas por rascado con el borde de una llana, y después se acabó de limpiar por enjuague con un trapo de algodón empapado en agua. De
15 este modo se obtuvo una junta lisa, dura e impermeable, que mostraba una resistencia muy buena a la fluencia y propiedades de ausencia de descuelgue, o corrimiento.

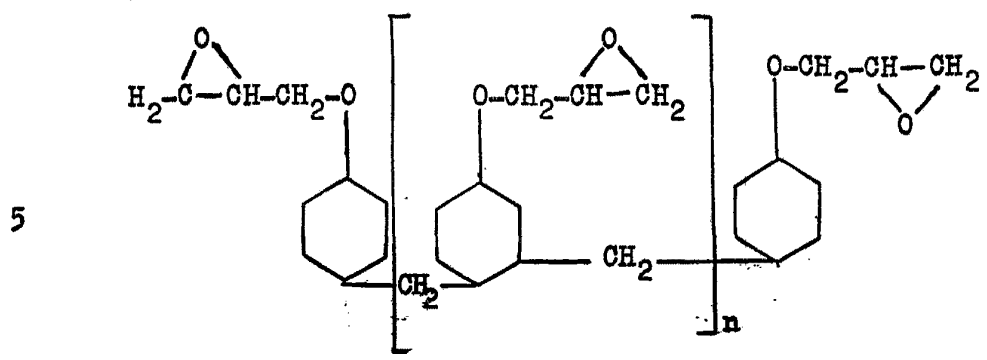
20

Ejemplo 3

Este ejemplo se llevó a cabo con un tipo de resina epoxídica trifuncional, vendida con la marca de fábrica de Epiphen ER 851, y esta resina epoxídica puede representarse por la siguiente fórmula estructural:

25

383700



10 Utilizando la resina epoxídica descrita, se preparó la siguiente formulación:

Partes en peso

	Resina epoxídica(Epiphen ER 851)	612'0
15	Resina de poliestireno	182'0
	Barita (SO ₄ Ba)	700'0
	TiO ₂	300'0

20 A partes alícuotas de la composición anterior se añadió agua en proporciones de 1%, 2%, 5%, 8%, y 12% en peso, respectivamente. En todos los casos se formó un gel, que era muy estable una vez envejecido.

25 La parte alícuota que contenía 5% en peso de agua fué curada empleando el endurecedor del Ejemplo 1. Se obtuvieron resultados similares.

383700



Ejemplo 4

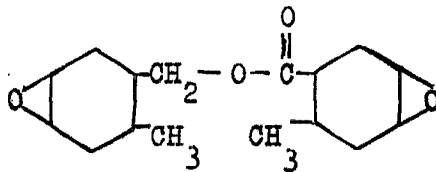
Se repitió el ejemplo 2, con la excepción de que el Epon 820 se sustituyó por Epiphen ER 851. Se obtuvieron resultados similares.

5

Ejemplo 5

En este ejemplo se empleó una resina diepoxídica obtenida con la marca de fábrica de Unox 201, y que puede representarse por la siguiente fórmula química estructural:

10



15

Se preparó la composición siguiente:

Partes en peso

20

Resina epoxídica (Unox 201)	61.2
TiO ₂	100.0

25

A la composición resultante se le añadió agua lentamente. Cuando el contenido de agua era de aproximadamente 1% en peso, se formó un gel. Se continuó la



383700

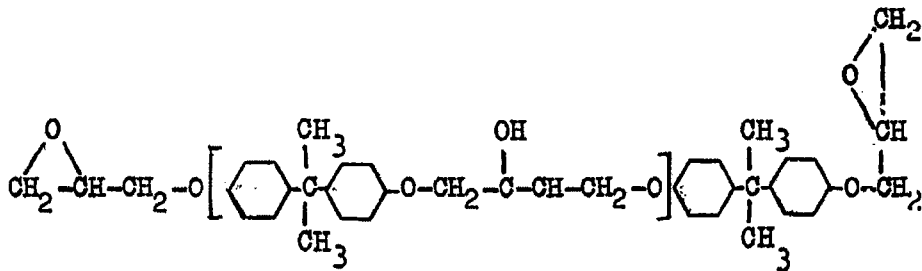
adición hasta que se hubo alcanzado 5% en peso de agua, y el gel resultante fué almacenado durante más de un mes. El gel permaneció estable durante su almacenamiento en este período de tiempo.

5

Ejemplo 6

La resina epoxídica utilizada en este ejemplo se obtuvo con la marca de fábrica de DER-332, y puede representarse por la siguiente fórmula estructural:

10



15

Se preparó la siguiente composición:

Partes en peso

	Resina epoxídica (DER-332)	612
20	Resina de poliestireno	184
	Barita (SO ₄ Ba)	100

25

A partes alícuotas de esta composición se añadió agua en proporciones de 1%, 2%, 5%, 8% y 12%, respectivamente. En todos los casos se formó un gel que era

383700



estable al envejecer.

La parte alícuota que contenía 5% de agua fué curada utilizando el endurecedor del Ejemplo 1. Se obtuvieron resultados similares a los del Ejemplo 1.

5

Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 2, con la excepción de que el Epon 820 se sustituyó por el DER-332 del Ejemplo 6. Se obtuvieron resultados similares.

10

Ejemplo 8

Se prepararon una base de resina y una composición endurecedora pigmentaria, utilizando las siguientes fórmulas:

15

Base de resina:	Tanto por ciento <u>en peso</u>
-----------------	------------------------------------

Resina epoxídica (DER-332)	68'0
----------------------------	------

Poliestireno	20'0
--------------	------

20 Barita (SO ₄ Ba)	10'0
--------------------------------	------

Agua	2'0
------	-----

Composición endurecedora pigmentaria:

Duomeen O	50'0
-----------	------

Barita (SO ₄ Ba)	42'0
-----------------------------	------

25 TiO ₂	8'0
---------------------	-----

383700



La base de resina se preparó como se ha descrito en el Ejemplo 1. El endurecedor de epóxidos Duomeen O ha sido descrito anteriormente en la Memoria.

Una parte de la base de resina fué mezclada
5 con una parte de la composición endurecedora pigmentaria,
y la composición resultante era blanca y fácilmente extendible. La composición fué aplicada con llana también sobre las baldosas cerámicas vitrificadas fijadas. Las juntas entre las baldosas fueron así rellenadas con la
10 composición. El material en exceso se quitó de la superficie frontal de las baldosas por rascado con el borde de una llana, y después se limpió por enjuagado con un material de algodón mojado en agua. Se obtuvo una junta lisa, dura, impermeable y exenta de fisuras entre las
15 baldosas, mostrando estas juntas resultantes buena resistencia a la fluencia y propiedades de ausencia de corrimiento o descuelgue. Se extendió un lecho de la composición sobre un sustrato de cemento, y se fijaron en él baldosas cerámicas vitrificadas separadas entre
20 sí, con un espacio de separación entre las baldosas individuales de aproximadamente 9'5 mm. La unión entre las baldosas y el sustrato era firme y sólida, y tenía muy buenas características de resistencia.

25

383700



Ejemplo 9

Empleando la resina epoxídica del Ejemplo 1 se preparó la composición siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
5	
Resina epoxídica	48'8
Dióxido de titanio	80'0

Se hicieron adiciones de agua de desde 1 a 5% del peso de la composición, y se produjeron geles que se mantuvieron estables durante períodos prolongados de almacenamiento.

Ejemplo 10

15 Utilizando la resina epoxídica del Ejemplo 1, se preparó la siguiente composición:

	<u>Partes en peso</u>
20	
Resina epoxídica	48'8
Barita(SO ₄ Ba)	80'0

Se añadió agua a la composición resultante en proporciones de desde 1 a 5% en peso. Por adición de esta proporción de agua se formaron geles que eran estables durante períodos prolongados de almacenamiento.

383700



Ejemplo 11

5 La composición del Ejemplo 2 se utilizó para resanar o parchear juntas desgastadas de suelo de baldosa cerámica que había estado en servicio durante varios años en una "cámara enfriadora" de una lechería. Se obtuvieron juntas perfectas, duras y duraderas.

10 Como es obvio por los ejemplos anteriores, el endurecedor puede llevar incorporados materiales sólidos inertes finamente divididos, de la misma manera y en aproximadamente las mismas proporciones que las composiciones de resina epoxídica. Los materiales sólidos inertes finamente divididos adecuados para su uso en las composiciones endurecedoras pueden ser los mismos descritos anteriormente en relación con las composiciones
15 de resina epoxídica.

20 En los siguientes ejemplos se indica la importancia de utilizar amina en exceso en la preparación de los endurecedores de epóxidos de poliamido-amina preferidos descritos en la Memoria.

Ejemplo 12

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se hicieron reaccionar proporciones estequiométricas de resina de aceite de tall dimerizado con las aminas siguientes, por calentamiento a 155°C durante 1 hora:



383700

Etilendiamina

Dietilentriamina

Tetraetilenpentamina

N-alcohol(C_{14-18}) trimetilendiamina

5 El endurecedor del ejemplo 2 se substituyó por cada uno de los productos de estas reacciones. Cuando la parte del endurecedor se añadió a la parte de la base de resina, las composiciones adhesivas resultantes no endurecían de modo efectivo, y no mostraban las características de aptitud para ser eliminadas por agua
10 de la composición adhesiva del Ejemplo 2.

Ejemplo 13

15 Se repitió el Ejemplo 12, con la excepción de que en la preparación del endurecedor de poliamido-amina, las aminas se añadieron a las resinas de tallol dimerizado en una proporción del 100 por cien en exceso con respecto a la requerida para reaccionar con el tallol dimerizado.

20 Cuando los productos de reacción substituyeron al endurecedor del Ejemplo 2, las composiciones adhesivas resultantes endurecían de modo rápido y efectivo.

25 En el ejemplo siguiente se ilustra otro método de producir otros endurecedores más de epóxidos de poliamido-amina.

383700



Ejemplo 14

10 partes en peso de ácido sebácico se disolvieron en 385 partes de alcohol etílico, y a la mezcla se añadieron 17'8 partes en peso de "Duomeen S". El "Duomeen S" constaba de una mezcla de N-alcohol trimetilendiaminas derivadas de ácidos de soja de pureza técnica. El contenido de grupos de alcohol se distribuía como sigue: C-14, 2%; C-16, 5%; C-18, 93%. Esta disolución fué calentada después para evaporar el alcohol, y después calentada a 155°C durante 2 horas. Este producto resinoso blando obtenido se empleó en lugar del endurecedor de resina epoxídica del Ejemplo 2. Se obtuvieron resultados similares.

La invención, en sus aspectos más amplios, no se limita a las operaciones, métodos, composiciones y perfeccionamientos específicos mostrados y descritos en la Memoria, sino que pueden hacerse variaciones comprendidas en el objeto de las reivindicaciones anexas, sin apartarse de los principios de la invención, y sin sacrificar sus ventajas principales.

383700



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1.ª.- Procedimiento para la preparación de composiciones adhesivas a base de resinas epoxídicas para la unión de baldosas, que no manifiestan tendencia al encogimiento o al hundimiento, caracterizado porque se hace actuar un endurecedor sobre una composición que se presenta en el estado de un gel que contiene una resina epoxídica líquida, una materia sólida inerte finamente dividida y 0,5 a 15% de agua con respecto al peso de la resina epoxídica.

2.ª.- Procedimiento según la reivindicación 1.ª, caracterizado porque la materia sólida inerte finamente dividida se elige en el grupo de sustancias que compren

mge

383700

-1



den arena, piedra caliza molida, barita pulverulenta, bióxido de titánio y sus mezclas.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se incorpora en el endurecedor una materia sólida inerte finamente dividida.

10 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la materia sólida inerte finamente dividida incorporada en la resina epoxídica para formar el gel representa 5 a 400% del peso de resina epoxídica líquida tratada.

15 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la parte de la composición que comprende la resina epoxídica contiene también una resina de poliestireno.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, y una cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 5ª, caracterizado porque el endurecedor utilizado consiste en una poliamido-amina que ha sido obtenida por reacción a 100-200°C, durante al menos 30 minutos de un exceso de poliamina con un ácido policarboxílico de fórmula $R(\text{COOH})_n$ en la cual R representa un radical de hidrocarburo y n un número entero al menos igual a 2.

25 7ª.- Procedimiento para la preparación de composiciones adhesivas a base de resinas epoxídicas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que



383700

antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 1 MAR. 1973

P.A.

Alberto de Elzaburc
Per. B. 1973

ME