

1er. CERTIFICADO DE ADICION

Your Ref: MB/1630
=====

Memoria Descriptiva

sobre

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 301.618 concedida el 10 de Noviembre de 1.964, por "Procedimiento para unir superficies, especialmente metálicas".

316197

Solicitante: LEICESTER, LOVELL & CO. LIMITED, entidad británica, residente en North Baddesley, Southampton, Hampshire, Inglaterra.

Este invento se refiere a composiciones anaerobias de curado o vulcanización y, especialmente, a composiciones adhesivas anaerobias para el curado o vulcanización dotadas de una gran duración en almacenaje y susceptibles de alcanzar su

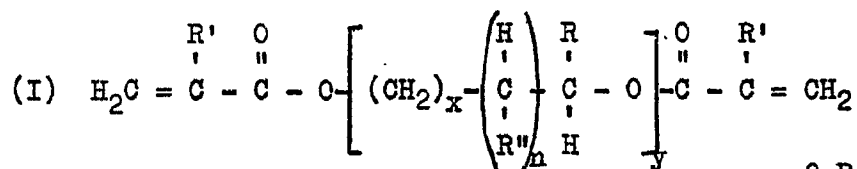
5.

316197



resistencia final a la tracción, en un corto tiempo, en condiciones anaerobias.

- Es sabido que determinados monómeros insaturados, tales como los esteres dimetacrilato o diacrilato de poliglicoles, pueden almacenarse durante periodos prolongados en presencia de oxígeno, pero polimerizan más rápidamente en ausencia del mismo. Así, en la Memoria de la Patente nº 301.618 de los mismos Solicitantes, se ha descrito una composición dotada de propiedades de curado o vulcanización anaerobias, que tienen una prolongada duración en almacenaje en presencia de aire u oxígeno y que comprenden una mezcla de un monómero o polímero parcial de un monómero, que corresponde a la fórmula general
- 5.
- 10.
- 15.



en la que R es -H, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂OH o -CH₂-O-C(=O)-CH₂

R' es -H, -Cl, -CH₃ o -C₂H₅

R'' es -H, -OH o -O-C(=O)-CH₂

- x e y son enteros, cada uno de los cuales es por lo menos igual a 1 y n es 0 o 1, con un peróxido orgánico (distinto de un hidroperóxido) dotado de una media-vida superior a 5 horas a 100°C y, opcionalmente, una amina orgánica terciaria.
- 20.

316197

51



La composición descrita en la Memoria citada, tiene utilidad en la unión de artículos especialmente metales, y es sobre todo adecuada para usarse como composición para la sujeción de tuercas.

5.

En estos casos, sin embargo, es frecuentemente necesario, proporcionar una serie de composiciones susceptibles de estabilizarse rápidamente a una serie de resistencias específicas de tracción o valores de fuerza de soltura. Especialmente en los casos en que solo se desea una acción semi-permanente de trabazón, es esencial que la fuerza necesaria de soltura no aumente con el tiempo, más allá de un límite superior especificado.

10.

15.

Con la composición de la técnica anterior, se ha evidenciado un inconveniente: el de que aunque se consigue un grado de acción de trabazón dentro de un corto tiempo, el par de soltura o desatornillado necesario, continua aumentando con el tiempo, aproximándose a su máximo solamente después de un periodo prolongado. Además, con anterioridad no se había hallado la posibilidad de obtener composiciones susceptibles de usarse para sujetar tuercas, con valores especificados de par inferior. Tampoco era posible, dentro de un periodo razonable, conseguir con las composiciones no modificadas de la solicitud citada, los valores altamente elevados de par de soltura que a veces se precisan.

20.

25.

30.

Se ha comprobado que las composiciones anaerobias de curado o vulcanización que su-

316197



jetan rápidamente en ausencia de oxígeno, para proporcionar valores elevados de par de soltura o desatornillado, pueden obtenerse empleando en combinación con las composiciones de la citada solicitud, un ácido o sal de un ácido, y agua, y que los valores de soltura intermedios y deseados pueden conseguirse -

5. por la adición a la composición así obtenida de un plastificante dotado de un grado de compatibilidad con el agua, pero que no contenga grupos hidroxilo

10. libres.

Así pues, este invento comprende una composición dotado de propiedades anerobias de curado o vulcanización y que posee además una larga duración en presencia del aire y de oxígeno, y comprende una mezcla de un monómero acrílico correspondiente a la fórmula general I anterior, o un polímero parcial del mismo, con un peróxido orgánico (distinto de un hidroperóxido) dotado de una vida media (como a continuación se define) superior a 5 horas

15. a 100° opcionalmente una amina orgánica terciaria, una sustancia iónica (como luego se indica), agua en una proporción comprendida entre 0,25 y 0,5% del peso total de la composición y, opcionalmente un -

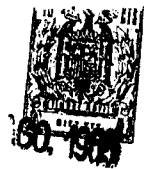
20. plastificante compatible con el monómero acrílico y su polímero; dicho plastificante está prácticamente libre de grupos hidroxilo libres y es compatible con,

25. por lo menos, la cantidad de agua utilizada en la - composición.

La denominación "media vida" tal

30. como se utiliza en relación con los peróxidos, se -

316197



define con el tiempo necesario para reducir en un - 50% el oxígeno activo de una solución de 5 moles % del peróxido en benceno, a la temperatura especificada.

5. La denominación "substancia iónica" se utiliza en este caso para indicar un ácido - o sal susceptible de disociarse en agua y que tiene una constante de disociación superior a 10^{-6} . Para el objeto de este invento son especialmente adecuados los ácidos orgánicos polimerizables, tales como el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Otros - ácidos orgánicos, tales como fórmico, acético, maleico, ftálico y análogos, o ácidos orgánicos tales como clorhídrico, pueden usarse sin embargo, en lugar de los ácidos orgánicos polimerizables, o mezclados con ellos.
- 10.
- 15.

- Las sales adecuadas susceptibles de emplearse en lugar o además del ácido, incluyen cloruro sódico, cloruro cálcico sulfato sódico, citrato amónico, tartrato potásico, acetato amónico y similares.
- 20.

- Convenientemente, el ácido o la sal puede añadirse en forma de solución en el agua, que constituye también un ingrediente de la composición.
- 25.

- En cuanto a las proporciones, se ha observado que es preferible emplear la substancia iónica en una cantidad comprendida entre 0,005 y 2% aproximadamente. En general las sales son eficaces en proporciones inferiores a los ácidos orgánicos.
- 30.

316197



- Así, la incorporación de 0,05% de cloruro sódico - tiene un efecto análogo, en cuanto al aumento del - par de soltura, a la inclusión de 1% de ácido acéti - co glacial. Aunque sin tener la efectividad máxima,
5. sin embargo, las sustancias iónicas añadidas en - cantidades inferiores a 0,005% son todavía capaces de llevar a cabo alguna mejora, en las composicio - nes que no contienen material iónico añadido. Las proporciones superiores a 2% aproximadamente, aunque
10. efectivas para aumentar el valor del par de soltura, pueden tener un efecto indeseable sobre la conserva - ción de la composición almacenada.

- Las composiciones preparadas de - acuerdo con este invento y que contienen agua añadi - da además de una sustancia iónica, pueden desarro - llar su máxima resistencia a la adherencia, mucho - más rápidamente que las composiciones de la técnica anterior, y lograr, además, un máximo más elevado.
15. Aunque casi siempre es deseable lograr un desarro - llo rápido de la resistencia, es frecuentemente ne - cesario limitar la resistencia a la adherencia por ejemplo, de tal modo que una tuerca y un tornillo - puedan soltarse sin desgarrar. Añadiendo a las com - posiciones que contienen una sustancia iónica y -
20. agua, cantidades variables de un plastificante, es posible obtener una serie de composiciones que pro - porcionen resistencias a la adherencia aproximadamen - te proporcionales a la cantidad de plastificante -
25. añadida.

30. El plastificante empleado ha de -

316197



- ser compatible, por lo menos en las relaciones utilizadas, con el monómero acrílico y su polímero y - por lo menos, con la cantidad de agua que se usa en el sistema. Los plastificantes preferidos son este
5. res de éteres mono-alquílicos de glicoles alquilénicos y polialquilénicos, en los que los grupos alquilo contienen de 1 a 5 átomos de carbono; el grupo - o grupos alquilenos del residuo glicólico contienen, cada uno, de 2 a 4 átomos de carbono, y los ácidos
 10. contienen de 1 a 4 grupos carboxilo. Los materiales adecuados incluyen ftalato de di(glicol monometil éter), ftalato de di(glicol mono-etil éter) ftalato de di(polimetileno-glicol mono-metil éter), ester de ácido trimetílico de tri(glicol monometil éter) y
 15. esteres de di(glicol mono-metil o -etil éter) de ácidos malónico, maleico o fumárico.

Los ejemplos siguientes aclaran el modo de aplicación de este invento; todas las partes son ponderales.

20. EJEMPLO 1 - Se prepara una composición de partida, mezclando 85 partes del éster dimetacrilato de glicol tetrametilénico, que contenía 85 partes por millón de hidroquinona con 10 partes de Triganox X.8 (2,5-dimetil-2,5-di(ter.butil peróxido)hexano, (solución al 80% en ftalato de dimetilo y 5 partes de dimetil-p-toluidina). A partes de esta composición se añadieron luego las distintas sustancias iónicas en la Tabla siguiente. Las composiciones resultantes se utilizaron luego para revestir las roscas de
- 25.
30. tornillos de acero dulce brillante de 5/16" BSF, a

316197



los que se roscaron tuercas. No se aplicó por algu no a las tuercas hasta después de dejar envejecer - las composiciones durante 24 horas a 25°C. Después de este periodo, las distintas composiciones se en-

5. sayaron aplicando un par de soltura a las tuercas y midiendo el par aplicado a intervalos, durante la - soltura o desatornillado. En la tabla siguiente, - que demuestra los resultados obtenidos, las dos pri meras filas se incluyen solamente para comparación.

10.

Aditivo	Par medio de soltura observado (kilos/milimetro)				
	Par ini cial de rotura.	A 1/8 - vuelta.	A 1/4 - vuelta.	A 1/2 - vuelta.	A 1 vuelta
Ninguno	0	3,18	5,78	4,24	2,47
Agua des-ioni zada, 1%	0	2,12	2,65	2,30	1,23
0,5% de una so lución al 10% de cloruro so- dico acuosa	6,35	5,68	19,45	15,46	9,09
0,5% de una so lución acuosa al 10% de sul- fato sódico	3,0	11,59	15,22	11,71	8,31
0,5% de una so lución acuosa hidratada de clo ruro calcico.	6,69	15,71	17,57	14,24	9,34
1% de ácido me- tacrílico gla- cial	1,70	7,52	10,7	7,57	5,78
1% de ácido acé tico glacial	5,75	19,02	21,06	16,86	9,50
1% de ácido fór mico acuoso al 90%	7,34	23,09	26,28	19,08	12,10

316197



EJEMPLO 2 - Para aclarar de que modo puede variar-se, como se desee, la resistencia a la adherencia, de acuerdo con este invento, se preparó una composición que contenía

Dimetacrilato de glicol tetraetilénico	81 partes
Dimetil-p-toluidina	10 "
2,5-bis)tert. butil peróxido)-2,5-dimetil hexano	7 "
Acido metacrílico	1 "
Agua	1 "

5. A partes separadas de esta composición se añadieron luego cantidades distintas de ftalato de di(glicol mono-metil éter) y las mezclas resultantes se aplicaron a pernos de acero dulce brillante de 5/16" BSF. A continuación se roscó una -
10. tuerca en la espiga de cada tornillo y el conjunto se dejó estabilizar durante 48 horas a la temperatura ambiente. Al final de este periodo, se midió - con una llave de fuerza, el esfuerzo necesario para hacer girar cada una de las tuercas en la espiga del
15. tornillo. Los resultados, en los que cada cifra es la media de cinco valores separados, se indican en la Tabla siguiente.

Contenido de ftalato (partes %)	Por medio de soltura (kilos/cm)
0	19,47
5	17,16
10	14,86
15	12,39
20	10,26
25	8,14
30	5,84



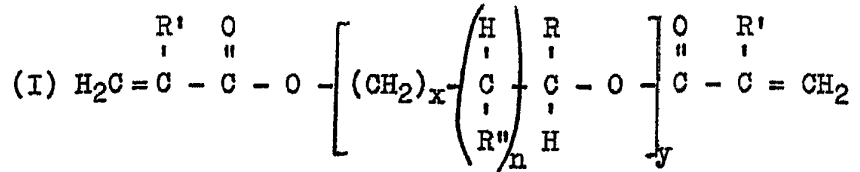
316197

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 5 de agosto de 1.964, bajo el número 31892/64, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita. Certificado de Adición en España sobre:
5. de 1.964, bajo el número 31892/64, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita. Certificado de Adición en España sobre:
10. "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 301.618, CONCEDIDA EL 10 DE NOVIEMBRE DE 1.964, POR "PROCEDIMIENTO PARA UNIR SUPERFICIES, ESPECIALMENTE METÁLICAS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 301.618, concedida el 10 de Noviembre de 1.964, por "Procedimiento para unir superficies especialmente metálicas"; caracterizadas porque como adhesivo se utiliza una composición que comprende un monómero acrílico de la fórmula general I
20. 25.

316197

5



en la que R es -H, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂OH o -CH₂-O- $\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$

R' es -H, -Cl, -CH₃ o -C₂H₅

R'' es -H, -OH o -O- $\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$

o un polímero parcial del mismo, con un peróxido orgánico (distinto de un hidroperóxido) dotado de una vida media superior a 5 horas a 100°C, un ácido o una sal susceptible de disociarse en agua y que tenga una constante de disociación superior a 10⁻⁶, y agua en una cantidad comprendida entre 0,25 y 0,5 % del peso total de la composición.

5.
10. 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se usa una composición, en la que el ácido es un ácido orgánico polimerizable.

15. 3ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se usa una composición, en la que la sal es una sal de metal alcalino o de amonio, de un ácido orgánico o inorgánico.

20. 4ª.- Mejoras según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se usa una composición, en la que el ácido o sal se emplea en una cantidad comprendida entre 0,005 y 2% del peso total de la composición.

5ª.- Mejoras según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se usa una composición, en la que el ácido o sal se emplea en una cantidad comprendida entre 0,005 y 2% del peso total de la composición.

316197



ciones anteriores caracterizadas porque se usa una composición en la que se incorpora a la misma una amina orgánica terciaria.

5. 6ª.- Mejoras según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se usa una composición en la que se incorpora a la misma un plastificante prácticamente libre de grupos hidroxilo y compatible con dicho monómero acrílico y su límero y con, por lo menos, la cantidad de agua presente en la composición.
10. 7ª.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque se usa una composición en la que el plastificante es un éster de un éter monoalquílico de un glicol alquilénico o polialquilénico, en el que el grupo alquilo contiene de 1 a 5 átomos de carbono, el grupo o grupos alquilénicos contienen, cada uno, de 2 a 4 átomos de carbono, y el ácido esterificante contiene de 1 a 4 grupos carboxilo.
15. 8ª.- Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas porque se usa una composición en la que dicho ester se añade en una proporción de hasta el 30% en peso de la composición.
20. 9ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 301.618, concedida el 10 de Noviembre de 1.964, por "Procedimiento para unir superficies, especialmente metálicas"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.
- 30.

316197

Esta Memoria consta de trece hojas
escritas a máquina por una sola cara.

5 AGO. 1965

Madrid,

LEICESTER, LOVELL & CO.
LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
P. O. firmado: A. GARCIA BRAVO



316197A