

Span 3172

334553



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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ADHESIVOS Y MATERIALES DE
EMPAQUETADURA", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH,
residente en 4000 DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania) Henkelstr.67

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a adhesivos o materiales de empaquetadura que se endurecen con exclusión del oxígeno y que están hechos a base de mezclas de ésteres de ácido metacrílico o acrílico e hidroperóxidos orgánicos.

5. Conocida es la preparación de mezclas líquidas a base de ésteres dimetacrílicos o diacrílicos de alcoholes bivalentes, las cuales se polimerizan con la exclusión del aire y son aptas para fines adhesivos. Para ello, el éster líquido se trata con introducción de oxígeno o se mezcla con hidroperóxido.



Se conoce además el empleo, para el mismo fin, de los monoésteres de ácido metacrílico y alcoholes polivalentes. Pero las mezclas conocidas hasta ahora que se endurecen con la exclusión del aire presentan varias desventajas. Así, los productos obtenidos por tratamiento con oxígeno se conservan mal. Es forzoso introducir constantemente aire u oxígeno para evitar la polimerización espontánea. Las mezclas de diésteres del ácido metacrílico o acrílico con alcoholes bivalentes e hidroperóxidos son ciertamente más estables que los productos citados antes, pero en las adhesiones sólo dan resistencias al cizallamiento relativamente escasas. Los monoésteres del ácido metacrílico o acrílico con alcoholes polivalentes permiten en verdad establecer uniones sólidas entre los materiales, pero después de la mixturación con los hidroperóxidos suelen presentar estabilidad insuficiente durante el almacenamiento y producen sobre todo uniones que son sensibles al agua.

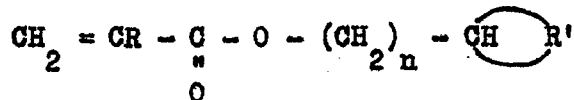
El invento se impone la tarea de hallar adhesivos o materiales de empaquetadura estables en el almacenamiento y endurecibles con la exclusión del oxígeno que no manifiesten los inconvenientes anteriores.

Esta tarea se resuelve, conforme al invento, mediante mezclas de ésteres de ácido metacrílico o acrílico y peróxidos orgánicos, en particular hidroperóxidos, las cuales se caracterizan por un contenido de ésteres de ácido acrílico o metacrílico con alcoholes cicloalifáticos en



los que, eventualmente, uno o dos de los grupos CH₂ del anillo cicloalifático pueden estar reemplazados por oxígeno.

5. Se prefieren las mezclas con un contenido de compuestos de la fórmula general



en la que

- 10. R significa CH₃ o hidrógeno;
- n significa 1 ó 0; y
- R' significa un radical de la fórmula -(CH₂)₄- o -(CH₂)₅-, eventualmente substituído por grupos de metilo y en el que uno o dos de los grupos CH₂ pueden estar reemplazados por oxígeno.

15. Los compuestos que se utilizan según este invento son ésteres metacrílicos o acrílicos de alcoholes monovalentes, por ejemplo del ciclopentanol, del metilciclopentanol, del ciclohexanol y del metilciclohexanol, del metilolciclopentano, del metilolciclohexano, del borneol,

20. del alcohol tetrahidrofurfurílico o del 1,3-dioxo-2,2-dimetil-4-metilolciclopentano. Las mezclas endurecientes pueden contener también varios de los ésteres que se acaban de citar. De esta manera puede establecerse, por ejemplo,

25. una determinada resistencia al cizallamiento que se desee.

Los ésteres utilizables conforme a este invento pueden prepararse de manera conocida; por ejemplo, mediante



esterificación de los citados alcoholes con los ácidos libres, o mediante transesterificación con los ésteres metílicos del ácido metacrílico o del ácido acrílico. Dichos ésteres son en parte productos comerciales. Para emplear-

5. los no es necesario eliminar las pequeñas cantidades de estabilizadores que en ocasiones pueden contener.

Además de los ésteres de ácido metacrílico o acrílico utilizables conforme al invento, pueden añadirse a las mezclas, en pequeña cantidad (preferentemente,

10. alrededor de 2 a 20 %), otros compuestos insaturados polimerizables. En calidad de tales entran en consideración, por ejemplo, los ésteres acrílicos o metacrílicos de otros alcoholes monovalentes, así como también el éster butílico o 2-etilhexílico de estos ácidos. Asimismo entran en

15. consideración otros compuestos polimerizables, como por ejemplo los ésteres del ácido maleico o del ácido fumárico. Por otra parte, la adición de poliésteres insaturados suele repercutir favorablemente en las propiedades de los adhesivos o materiales de empaquetadura o de los compues-

20. tos preparados con ellos.

Para la preparación de las mezclas a que se refiere este invento pueden utilizarse peróxidos orgánicos (y en particular hidroperóxidos) que se derivan de los hidrocarburos que contienen alrededor de 3 a 18 átomos

25. de carbono. Son aptos, por ejemplo, el hidroperóxido de butilo terciario, el hidroperóxido de cumol, el hidroperóxido de metiletilcetona y el hidroperóxido de diisopropil-



- benceno. Los hidroperóxidos deben hallarse en cantidad de 0,1 a 20 % (y en particular de 0,5 a 10 %) respecto a la mezcla total. Como peróxidos orgánicos pueden emplearse además, por ejemplo, el perbenzoato de butilo terciario o el
5. 2,2-bis-(tercibutilperoxi)-butano.

- Junto a los ésteres polimerizables de ácido metacrílico o acrílico y alcoholes cicloalifáticos, eventualmente substituidos, y a los hidroperóxidos orgánicos, las mezclas endurecientes pueden contener todavía estabilizadores y aceleradores. Estabilizadores apropiados son, por ejemplo, la hidroquinona y la dittercibutilhidroquinona.
- 10.

- Aceleradores apropiados son, por ejemplo, las aminas terciarias alifáticas o aromáticas, como la trietilamina, la dimetilamina, los mercaptanos como el octilmercaptano o el dodecilmercaptano y otros más. Los aceleradores se agregan por lo general sólo en cantidades pequeñas, de 0,1 a 5 %, por ejemplo.
- 15.

- Si los productos de este invento han de emplearse para pegar u obturar vidrio, materias sintéticas o metales catalíticamente poco activos, como el zinc, el cadmio, aceros muy aleados o aluminio anodizado, es conveniente tratar antes estos materiales con sales metálicas de acción aceleradora, por ejemplo naftenato de cobre o de cobalto. Este tratamiento puede llevarse a cabo, por ejemplo, rociando las piezas con soluciones diluídas de dichas sales. En cambio, no se recomienda añadir de antemano sales
- 20.
- 25.



metálicas de tal índole a las mezclas según el invento, porque disminuyen muchísimo la estabilidad de las mezclas durante el almacenamiento.

5. Por último, las mezclas según este invento pueden completarse también con espesantes, plastificantes y colorantes. En calidad de espesantes son aptos los compuestos poliméricos, como por ejemplo el metacrilato de polimetilo, el acrilato de polietilo y otros más.

10. Asimismo pueden añadirse como espesantes a las mezclas utilizables conforme a este invento materias de relleno inorgánicas; por ejemplo, ácido de sílice finamente dividido, silicato cálcico, bentonita, carbonato cálcico o dióxido de titanio.

15. Las mezclas de este invento presentan al aire o en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno extraordinaria capacidad de conservación. En comparación con los productos conocidos, se distinguen por mejor resistencia al cizallamiento de las adhesiones hechas con ellas. Además, después del endurecimiento los productos son menos
20. sensibles a las influencias de la humedad.

Por consiguiente, estas mezclas pueden emplearse ventajosamente para pegar metales, vidrio, porcelana y materias sintéticas consigo mismo o unos con otros. Por otra parte, resquebrajaduras finísimas o fugas finísimas en dichos materiales pueden cerrarse o taparse con las



mezclas según este invento.

Muy ventajosamente pueden utilizarse los adhesivos y las empaquetaduras de este invento para unir metales como el hierro, el acero, el aluminio anodizado, el zinc, el cobre, el plomo y el cadmio. Se depositan pequeñas cantidades de las mezclas endurecientes entre las superficies que se han de unir y éstas se juntan de modo que el aire o el oxígeno queden excluidos. Al cabo de breve tiempo (por ejemplo, al cabo de $\frac{1}{2}$ hora a 3 horas, aproximadamente), se obtiene ya una adhesión entre dichos materiales, adhesión que alcanza su solidez definitiva al cabo de unas 4 a 48 horas. El endurecimiento puede acelerarse eventualmente mediante calentamiento de las partes que se unen.

15. Los adhesivos o materiales de empaquetadura de este invento pueden hallar aplicación técnica para la fijación del tornillo, en sus pasos roscados, para empaquetar uniones de tornillo, para solidificar uniones de encaje o para empaquetar bridas.

20. Preparación del material de partida

Se depositan en un matraz de destilación 800 g de éster metílico de ácido metacrílico, 510 g de alcohol tetrahidrofurfurílico, 40 g de hidroquinona y 37,5 g de ácido p-toluensulfónico. Se calienta la mezcla en baño de aceite (120 - 170° C) de manera que, en el curso de 12 horas



- se destile azeotrópicamente una mezcla de éster metílico de ácido metacrílico y metanol. A continuación se destila en vacío el éster metílico de ácido metacrílico excedente y se fracciona el residuo en vacío. Se obtienen así 680 g
5. del éster de ácido metacrílico y alcohol tetrahydrofurfurílico (punto de ebullición: 60° C a 0,4 Torr; $n_D^{25} = 1,4558$).

- La preparación de los ésteres metacrílicos del ciclohexanol (punto de ebullición: 58° C a 1,3 Torr; $n_D^{25} = 1,4560$) y del 1,3-dioxo-2,2-dimetil-4-metilolciclopentano (punto de ebullición: 65° C a 0,2 Torr; $n_D^{25} = 1,4438$) se realiza de manera análoga.
- 10.

Ejemplo 1

- Se mezclaron 90 g del éster metacrílico de alcohol tetrahydrofurfurílico con 0,0054 g de hidroquinona, 7 g de una solución al 70 % de hidroperóxido de cumol, corriente en el comercio, y 2,0 g de trietilamina. La mezcla así obtenida se conservó durante meses, a la temperatura ambiente, en frascos de 50 cc llenados hasta el 60 %.
- 15.

- Con la mezcla obtenida se pegaron en sobrelapadura de 2,5 cm² chapas de hierro exentas de orín y de grasa, que medían 25 x 100 mm. Luego se depositó sobre el lugar que se había de pegar una gota (alrededor de 0,08 g) de la mezcla anterior y se unieron con una presión de 0,05 kp/cm² las chapas que se habían de pegar.
- 20.

Al cabo de 3 horas se midió una resistencia de



65 kp/cm² al cizallamiento. 20 horas después de la adhesión, el índice había subido a 115 kp/cm².

5. Se preparó la misma mezcla, pero sin trietilamina. Al pegar con ella chapas de hierro unas a otras, la resistencia final se alcanzó al cabo de un tiempo algo más largo. Transcurridas 60 horas se midió una resistencia media al cizallamiento de 120 kg/cm².

10. Con la mezcla que se ha descrito primeramente, se pegaron en sobrelapadura de 2,0 cm² chapas de aluminio desengrasadas que medían 20 x 100 mm. Para ello se depositó una gota de la mezcla entre las chapas y se juntaron éstas durante 30 horas con una presión de 0,05 kp/cm². Transcurrido dicho tiempo, se midió una resistencia de 90 kp/cm² al cizallamiento.

15. Ejemplo 2

20. Se preparó una mezcla de 91 g del éster metacrílico de 1,3-dioxo-2,2-dimetil-4-metilolciclopentano, 0,0055 g de hidroquinona, 7 g de una solución al 70 % de hidropéroxido de cumol, corriente en el comercio, y 2 g de trietilamina. Guardada a la temperatura ambiente en frascos de 50 cc llenos en el 60 %, la mezcla se conservó durante meses sin alteración visible.

Se pegaron tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 unas chapas de hierro. Al cabo de un tiempo de almacena-



miento de 3 horas a la temperatura ambiente, se midió en las diversas muestras una resistencia media al cizallamiento de 70 kp/cm². Después de 20 horas, la resistencia media al cizallamiento había subido a 100 kp/cm².

5. Ejemplo 3

Se preparó una mezcla de 91 g de éster metacrílico de ciclohexanol, 0,0056 g de hidroquinona, 7 g de una solución al 70 % corriente en el comercio de hidropéroxido de cumol en cumol y 2 g de trietilamina. Los frascos de 50 cc llenados hasta el 60 % aproximadamente con esta mezcla se mantuvieron inalterados durante meses de almacenamiento a la temperatura ambiente.

15. Con la mezcla que se ha descrito se pegaron, de la manera que se ha expuesto en el Ejemplo 1, unas chapas de hierro desengrasadas. Al cabo de 5 horas se midió una resistencia media al cizallamiento de 35 kp/cm². Este índice había subido hasta 70kp/cm² al cabo de 20 horas.

20. Además, se pegaron en solapadura de 2,0 cm², con la mezcla en cuestión, unas chapas de aluminio desengrasadas que medían 20 x 100 mm, las cuales se mantuvieron luego durante 30 horas bajo una presión de 0,05 kp/cm². Transcurrido dicho tiempo, se midió una resistencia media al cizallamiento de 60 kp/cm².

Ejemplo 4



5. Se preparó una mezcla de 86 g de éster metacrílico de ciclohexanol, 0,005 g de hidroquinona, 5 g de éster butílico de ácido acrílico, 7 g de una solución al 70 %, corriente en el comercio, de hidroperóxido de cumol y 2 g de trietilamina. En esta mezcla se disolvieron luego 0,05 g de fluoresceína.

10. De manera idéntica a la descrita en el Ejemplo 1, se pegaron entre sí chapas de hierro, Después de 30 horas de almacenamiento a la temperatura ambiente, se midió una resistencia media al cizallamiento de 75 kp/cm².

Ejemplo 5

15. 81 g de éster metacrílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, que contenían 0,005 g de hidroquinona, se combinaron con 10 g de metacrilato de polimetilo (peso molecular, alrededor de 100.000), 7 g de una solución al 70 % corriente en el comercio, de hidroperóxido de cumol y 2 g de trietilamina. Se obtuvo una mezcla adhesiva apta para ser guardada durante meses a la temperatura ambiente en frascos de 50 cc llenos en el 50 % y que se endurece en 20. breve tiempo con la exclusión del oxígeno.

Con esta mezcla se pegaron, de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, unas chapas de hierro dedengrasadas. Se observó la siguiente resistencia al cizallamiento: al cabo de 3 horas, 70 kp/cm²; al cabo de 24



horas, 130 kp/cm².

- Con la mezcla antes descrita se pegaron en sobrelapadura de 2,0 cm² unas chapas de aluminio desengrasadas que medían 20 x 100 mm. Las adhesiones se mantuvieron durante 20 horas bajo una presión de 0,05 kp/cm².
5. La resistencia media al cizallamiento que se midió fue de 85 kp/cm².

Ejemplo 6

- Con una mezcla hecha de 95 g de metacrilato de tetrahidrofurfurilo, 0,0057 g de hidroquinona y 5 g de una solución al 40 %, corriente en el comercio, de peróxido de metiletiletetona en ftalato de dimetilo, se pegaron chapas de hierro de la manera que se realizó en el Ejemplo 1. Al cabo de 18 horas se midió una resistencia media
10. al cizallamiento de 120 kg/cm².
- 15.

Ejemplo 7

Se prepararon las dos mezclas de adhesivo que siguen:

- a) 94 g de acrilato de ciclohexilo,
20. 0,0057 g de hidroquinona,
- 5 g de una solución al 70 %, corriente en el comercio, de hidroperóxido de cumol en cumol y
- 1 g de trietilamina;



- b) 94 g de acrilato de tetrahydrofurfurilo,
0,0057 g de hidroquinona,
5 g de una solución al 70 %, corriente en el comercio, de hidroperóxido de cumol en cumol y
1 g de trietilamina.
- 5.

Las chapas de hierro a las que se aplicaron ambas mezclas aparecieron unidas entre sí al cabo de 20 horas.

Ejemplo 8

10. Se preparó una mezcla de 95 g de metacrilato de tetrahydrofurfurilo, 0,0057 g de quinona y 5 g de una solución, corriente en el comercio, de 75 % de hidroperóxido de butilo terciario. Con ella se pegaron en sobrelapadura chapas de hierro que medían 25 x 100 mm. La resistencia al cizallamiento fué, al cabo de 24 horas, de 80
15. kp/cm^2 por término medio.

Ejemplo 9

20. Con una mezcla de 47,5 g de acrilato de ciclohexilo, 47,5 g de metacrilato de tetrahydrofurfurilo, 0,0057 g de 2,5-di-tercibutil-hidroquinona y 5 g de una solución, corriente en el comercio, de 70 % de hidroperóxido de cumol en cumol, se pegaron chapas de hierro. Al cabo de 24 horas, las probetas presentaron en promedio una resistencia de 65 kp/cm^2 al cizallamiento.

Ejemplo 10



5. Con una mezcla de 94 g de metacrilato de tetrahidrofurfurilo, 0,0057 g de hidroquinona, 5 g de una solución, corriente en el comercio, de 50 % de perbenzoato de butilo terciario en ftalato de dimetilo y 1 g de trietilamina se pegaron unas chapas de hierro de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Al cabo de 5 horas se midió una resistencia media al cizallamiento de 65 kp/cm².

Ejemplo 11

10. En el ejemplo anterior, se reemplazó la solución de perbenzoato de butilo terciario por 5 g de una solución, corriente en el comercio, de 50 % de 2,2-bis-(tercibutilperoxi)-butano. Al cabo de 5 horas, la resistencia al cizallamiento medida por término medio era ya de 105 kp/cm².

15. Prueba de comparación

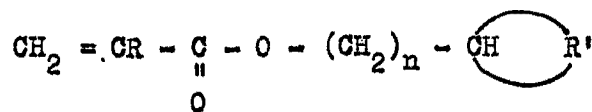
20. Se preparó una mezcla a base de 91 g del éster dimetaacrílico de trietilenglicol, 0,0055 g de hidroquinona, 7 g de una solución, corriente en el comercio, de 70 % de hidroperóxido de cumol y 2 g de trietilamina, y con esta mezcla se pegaron entre sí chapas de hierro de la manera que se ha expuesto en el Ejemplo 1. Al cabo de 30 horas de almacenamiento a la temperatura ambiente, se midió una resistencia media al cizallamiento de 40 kp/cm², la cual no subió más aún continuando el almacenamiento.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana núm. H 57 990 IVc/22i del 17 de Diciembre de 1955.

5. 1.- Procedimiento para preparar adhesivos y materiales de empaquetadura que se endurecen con la exclusión del oxígeno, a base de mezclas de ésteres de ácido metacrílico o acrílico y peróxidos orgánicos (en particular, hidroperóxidos) caracterizado por comprender un contenido
10. de ésteres de ácido acrílico o metacrílico con alcoholes cicloalifáticos en los que, eventualmente, uno o dos de los grupos CH₂ del anillo cicloalifático pueden estar reemplazados por oxígeno.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por comprender un contenido de compuestos de la fórmula general



20. en la que

R significa CH₃ o hidrógeno;

n significa 1 ó 0; y

R' significa un radical de la fórmula $-(\text{CH}_2)_4-$ o



$-(CH_2)_5-$, eventualmente substituído por grupos de metilo y en el que uno o dos de los grupos CH_2 pueden estar reemplazados por oxígeno.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por comprender un contenido de ésteres acrílicos o metacrílicos de borneol.
10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por comprender un contenido de ésteres acrílicos o metacrílicos de ciclohexanol o de metilciclohexanol.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por comprender un contenido de ésteres acrílicos o metacrílicos de ciclopentanol o de metilciclopentanol.
15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por comprender un contenido de ésteres acrílicos o metacrílicos de metilolciclohexano o de metilolciclopentano.
20. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por comprender un contenido de ésteres acrílicos o metacrílicos de alcohol tetrahidrofurfurílico.
- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por comprender un contenido de ésteres acrílicos o metacrílicos de 1,3-dioxa-2,2-dimetil-4-



-metilolciclopentano.

5. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por comprender un contenido complementario de otros compuestos insaturados polimerizables, en pequeña cantidad, preferentemente en cantidad de un 2 a 20 %.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por comprender un contenido complementario de poliésteres insaturados.

10. 11.- Procedimiento para preparar adhesivos y materiales de empaquetadura".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 DIC. 1966

p.a.

NAIME ISEEM

D. D.

Firma: NAIME ISEEM