



Span. 3480

359.764

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ADHESIVOS O AGENTES DE SELLADO ENDURECIBLES", a favor de la firma alemana HENKEL & Cie. GmbH., residente en 4000 DUSSELDORD-HOLTHAUSEN Henkelstrasse 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a adhesivos o agentes de sellado que se endurecen con la exclusión del oxígeno, a base de mezclas de ésteres acrílicos (eventualmente substituídos en la posición alfa) de alcoholes cicloalifáticos y peróxidos orgánicos.

5. Los adhesivos o agentes de sellado que se endurecen con la exclusión del oxígeno, hechos a base de mezclas de ésteres metacrílicos o acrílicos y peróxidos orgánicos (en particular, hidroperóxidos) y caracterizados por un contenido de ésteres acrílicos o metacrílicos de alcoholes cicloalifáticos, en los
10. que, eventualmente, uno o dos grupos CH_2 del anillo cicloalifá-



tico pueden estar reemplazados por oxígeno, son conocidos. Estas mezclas de ésteres metacrílicos o acrílicos de los alcoholes cicloalifáticos permiten ciertamente establecer uniones sólidas entre piezas de trabajo, pero cuando las juntas adhesivas endurecidas o los puntos de sellado endurecidos se someten a temperaturas más altas, la solidez de la unión disminuye considerablemente.

5.

Este invento se refiere por lo tanto al problema de hallar adhesivos o agentes de sellado endurecibles con exclusión del oxígeno que aún a temperatura elevada aseguren buena solidez de los puntos de unión.

10.

El problema se ha resuelto por medio de mezclas endurecibles con exclusión del oxígeno, que presentan un contenido de ésteres acrílicos (eventualmente substituídos en la posición alfa) de monoalcoholes cicloalifáticos que se derivan del ciclo-pentadieno dimerizado o polimerizado. Se prefieren los ésteres acrílicos o metacrílicos del 5,6-dihidrodiciclopentadienol-5 o del 5,6-dihidrodiciclopentadienol-6.

15.

Además de los ésteres metacrílicos y acrílicos, preferidos, pueden emplearse también otros ésteres acrílicos alfa-substituidos, como por ejemplo los ésteres etil- y propil- o cloro- y bromo-acrílicos.

20.

La preparación de los ésteres acrílicos, eventualmente



- substituídos en alfa, que cabe utilizar según este invento se efectúa de manera ya conocida, por esterificación de los monoalcoholes que se derivan del ciclopentadieno dimerizado o polimerizado con los ácidos libres o los cloruros de ácido, o por transesterificación, por ejemplo con los ésteres metílicos o etílicos. Los monoalcoholes que se derivan del ciclopentadieno dimerizado o polimerizado contienen de preferencia también un enlace doble. Pero asimismo es posible emplear los monoalcoholes en los que el enlace doble se ha eliminado, por ejemplo mediante hidrogenación o adición de halógeno o haluro de hidrógeno. Muy favorable para la preparación es la adición del ácido acrílico libre o del ácido acrílico alfa-substituído libre al ciclopentadieno dimerizado. En tal caso reacciona uno solamente de los dos enlaces dobles presentes en el dicitopentadieno. El ciclopentadieno dimerizado técnico contiene por lo general también porciones trímeras, tetrámeras y, en menores cantidades, pentámeras. No obstante, estas inclusiones no son perjudiciales. Por lo tanto, las mezclas de este invento pueden contener también los ésteres que se han originado de los alcoholes derivados de ciclopentadienos oligómeros.

- Además de los ésteres de ácido acrílico, eventualmente substituído, que cabe emplear según este invento, pueden agregarse a las mezclas otros compuestos insaturados polimerizables. Como tales entran en cuenta los ésteres acrílicos (eventualmente halogenados o alquilados en la posición alfa) del ciclohexa-



- nol, del metilciclohexanol, del ciclopentanol, del metilciclo-
pentanol, del metilolciclohexano, del metilolciclopentano, del
alcohol tetrahidrofurfurílico y del 1,3-dioxa-2,2-dimetil-4-me-
tilolciclopentano. Pueden añadirse además a las mezclas, en
5. cantidades secundarias, ésteres metacrílicos o acrílicos de o-
tros alcoholes, como por ejemplo del éster butílico, del éster
2-etilhexílico, etcétera. Asimismo pueden añadirse monoésteres
o diésteres, por ejemplo de etilenglicol, trietilenglicol, tío-
dietilenglicol o propilenglicol. En ocasiones pueden emplearse
10. también al mismo tiempo ésteres del ácido maleico, del ácido
fumárico y del ácido itacónico.

Con frecuencia, la adición de poliésteres insaturados
repercute favorablemente sobre las propiedades de los agentes
adhesivos o sellantes o de las uniones hechas con ellos.

15. En calidad de peróxidos, las mezclas de este invento
pueden contener hidroperóxidos orgánicos que se deriven de los
hidrocarburos que contienen alrededor de 3 a 18 átomos de car-
bono. Son aptos, por ejemplo, el hidroperóxido de butilo ter-
ciario, el hidroperóxido de cumol, el hidroperóxido de metil-
20. etilcetona y el hidroperóxido de diisopropilbenceno. Los hidro-
peróxidos deben hallarse presentes en cantidad de 0,1 a 20 %,
y en particular de 0,5 a 10 %, respecto al total de la mezcla.

Las mezclas pueden contener además peróxidos en los que
la temperatura a la que el peróxido queda, al cabo de 10 horas,



descompuesto hasta la mitad sea superior a 85-90° C. A estos peróxidos pertenecen el perbenzoato de butilo terciario, el 2,2-bis-(tercibutilperoxi)-butano, el peróxido de bis-(1-hidroxi-ciclohexilo) y el carbonato de tercibutilperoxi-isopropilo.

5. Las mezclas de este invento pueden además contener estabilizadores o aceleradores. Estabilizadores apropiados son, por ejemplo, la hidroquinona, la quinona, la 2,5-di-tercibutilhidroquinona y la N,N'-difeníl-bencidina. Aceleradores apropiados son, por ejemplo, las aminas terciarias alifáticas o aromáticas, como la trietilamina, la tributilamina, la dimetilánilina y la p-dimetiltoluidina; las sulfenamidas, como la N-dietil-2-benzotiacilsulfenamida o la N-metil-N-ciclohexil-benzotiacilsulfenamida; y las sulfimidas, como la sulfimida de ácido benzoico. Los aceleradores se añaden por lo general sólo en pequeñas cantidades, de 0,1 a 5 %, por ejemplo.
- 10.
- 15.

- Cuando las mezclas de este invento han de servir para pegar o sellar vidrio, plásticos o metales de poca actividad catalítica, como zinc, cadmio, aceros de alta aleación o aluminio eloxidado, resulta conveniente tratar antes estos materiales con sales metálicas de acción aceleradora; por ejemplo, con naftenato de cobre o de cobalto o con poliaminas (como la dietilentriamina), mercaptanos (como el mercapto-benzotiazol), sustancias portadoras de grupos de isocianato (como el triisocianato de trifenilmetano), aductos de trimetilolpropanos, diisocianato de toluileno o aductos de isocianatos a aminas, sulfamidas
- 20.
- 25.



y poliésteres. Este tratamiento previo puede efectuarse por inmersión, pincelación o rociado de las piezas con soluciones diluidas de dichos compuestos. En cambio, no es recomendable añadir tales compuestos previamente a las mezclas de este invento, porque reducen mucho la estabilidad de las mezclas en el almacenamiento.

5. Por último, a las mezclas de este invento pueden añadirse también espesantes, plastificantes, materias de relleno inorgánicas y colorantes. En calidad de espesantes son aptos los compuestos poliméricos, como por ejemplo el metacrilato de polimetilo, el acrilato de polietilo, el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el caucho sintético y similares.

10. En calidad de materias de relleno son aptos, por ejemplo, el dióxido de silicio finamente dividido, los silicatos, las bentonitas, el carbonato cálcico y el dióxido de titanio.

15. Las mezclas de este invento presentan en contacto con el aire o en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno excelente resistencia. Comparadas con las mezclas según el estado de la técnica, se distinguen por dar, después del endurecimiento, una capa de polimerizado con mayor estabilidad frente a la temperatura.

20. Los adhesivos o agentes de sellado de este invento pueden hallar empleo técnico para la fijación de tornillos en sus roscas, para el sellado de uniones roscadas, para la solifica-



ción de piezas de junta o para la obturación de bridas.

- Los ésteres de ácido metacrílico o acrílico empleados en los ejemplos que siguen se prepararon por procedimientos conocidos. Al ciclopentadieno dimerizado se adicionó ácido metacrílico o acrílico.
- 5.

Para las mediciones de la resistencia al cizallamiento por compresión que se exponen en los ejemplos, se eligió un avance de 50 mm por minuto.

EJEMPLO 1

10. Se mezclaron 9,4 g del éster metacrílico de 5,6-dihidroxi-diciclopentadienol (estabilizado con 0,06 por 1000 de hidroquinona) con 0,5 g de una solución de hidroperóxido de cumol al 70 %, corriente en el comercio, en cumol y 0,1 g de tributilamina. La mezcla así obtenida se conservó durante meses a la temperatura ambiente en un frasco lleno hasta la mitad.
- 15.

Con la mezcla obtenida se unieron ejes de cojinete (de acero, 24,95 mm de diámetro), sin oxidación ni grasa, con anillos cilíndricos (de acero cromado; 25,00 mm de perforación, 10 mm de altura).

20. Después de 40 horas de almacenamiento de los cuerpos de ensayo a la temperatura ambiente, se halló en tres piezas que la resistencia al cizallamiento por compresión, a 23° C, era por término medio de 125 kp/cm².



Unos cuerpos de ensayo preparados de la misma manera se calentaron a 100° C y luego se sometieron a esta temperatura a la medición de la resistencia al cizallamiento por compresión. Esta resultó ser de 115 kp/cm².

5. Una serie de otros cuerpos de ensayo se calentó durante $\frac{1}{2}$ hora a 120° C después de 15 horas de almacenamiento a la temperatura ambiente. A continuación se midió, a 23° C y también a 100° C, una resistencia al cizallamiento por compresión de 115 kp/cm².

10.

EJEMPLO 2

Con una mezcla de 8,6 g de éster metacrílico de 5,6-dihidro-diciclopentadienol (estabilizado con 0,06 por 1000 de hidroquinona), 0,8 g de metacrilato de polibutilo, 0,5 g de una solución al 70 % de hidropéroxido de cumol, corriente en el comercio, en cumol y 0,1 de tributilamina, se unieron con anillos cilíndricos unos ejes de cojinete del mismo material que se ha descrito en el Ejemplo 1, pero de 24,80 mm de diámetro.

15.

Al cabo de 65 horas de almacenamiento de los cuerpos de ensayo a la temperatura ambiente, se halló en una parte de ellos, a 25° C, una resistencia al cizallamiento por compresión de 110 kp/cm² por término medio.

20.

Los demás cuerpos de ensayo se calentaron a 100° C. La resistencia al cizallamiento por compresión que se halló a esta



temperatura fué por término medio de 95 kp/cm².

EJEMPLO 3

5. Se mezclaron 9,5 g de éster metacrílico de 5,6-dihidro-diciclopentadienol (estabilizado con 0,06 por 1000 de hidroquinona) con una solución de hidroperóxido de cumol al 70 %, corriente en el comercio, en cumol.

Con esta mezcla se pegaron ejes de cojinete de acero (diámetro, 24,95 mm) con anillos cilíndricos de acero cromado (perforación, 25,00 mm; altura, 10 mm).

10. Al cabo de 65 horas de almacenamiento a la temperatura ambiente, se comprobó por término medio una resistencia al cizallamiento por compresión de 90 kp/cm² a 25° C, y de 95 kp/cm² a 100° C.

EJEMPLO 4

15. Se preparó una mezcla a base de 9,4 g del éster acrílico de 5,6-dihidro-diciclopentadienol (estabilizado con 0,06 por 1000 de hidroquinona), 0,5 g de una solución de hidroperóxido de cumol al 70 %, corriente en el comercio, en cumol y 0,1 g de tributilamina. Esta mezcla se conservó durante meses a la
20. temperatura ambiente en un frasco lleno hasta la mitad.

Con dicha mezcla se unieron anillos cilíndricos de acero cromado (25 mm de perforación, 10 mm de altura) a ejes de



cojinete de acero (24,95 mm de diámetro).

- Al cabo de 65 horas de almacenamiento de los cuerpos de ensayo a la temperatura ambiente, se halló que la resistencia al cizallamiento por compresión era por término medio de 140 kp/cm² a 25° C y de 110 kp/cm² a 100° C.
- 5.

Ensayo de comparación:

- Se mezclaron 9,4 g del éster metacrílico del alcohol tetrahidrofurfurílico (estabilizado con 0,06 por 1000 de hidroquinona) con 0,5 g de una solución de hidroperóxido de cumol al 70 %, corriente en el comercio, en cumol y 0,1 g de tributilamina.
- 10.

- Con esta mezcla se pegaron ejes de cojinete de acero (24,95 mm de diámetro), sin oxidación ni grasa, con anillos cilíndricos de acero cromado (25,00 mm de perforación, 10 mm de altura).
- 15.

Al cabo de 40 horas de almacenamiento de los cuerpos de ensayo a la temperatura ambiente, se midió en una parte de ellos una resistencia al cizallamiento por compresión, a 23° C, de 160 kp/cm² por término medio.

- Los demás cuerpos de ensayo se calentaron a 100° C. La resistencia al cizallamiento por compresión hallada a esta temperatura fue por término medio de 15 kp/cm².
- 20.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente alemana nº H 64 338 IVc/22i del 2 de noviembre de 1.967.

5. 1.- Procedimiento para la obtención de adhesivos o agentes de sellado endurecibles con exclusión del oxígeno, a base de mezclas de ésteres acrílicos (eventualmente, substituídos en posición alfa) de alcoholes cicloalifáticos y peróxidos orgánicos y caracterizado por comprender un contenido de ésteres acrílicos (eventualmente, substituídos en posición alfa) de los monoalcoholes cicloalifáticos que se derivan del ciclopentadieno dimerizado o polimerizado.
10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los adhesivos o agentes de sellado endurecibles con exclusión del oxígeno, están constituídos a base de mezclas de ésteres acrílicos o metacrílicos del 5,6-dihidro-diciclo-pentadienol-5 o del 5,6-dihidro-diciclo-pentadienol-6.
15. 3.- Procedimiento para la obtención de adhesivos o agentes de sellado endurecibles.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria



descriptiva que consta de doce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 31 de octubre de 1.968

P.S.

~~JUAN DE LOS RIOS~~
E. P.
FIRMA: JOSE RODRIGUEZ