



(10) ES	(11) NUMERO	(16) A3
(21)	437.600	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	12-5-75	

PATENTE DE INTRODUCCION

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL
	C09J
(52) TITULO DE LA INVENCIÓN	
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION ADHESIVA	
(56) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION	
Patente alemana nº 2.337.049 de 14 de febrero de 1.974	
(71) SOLICITANTE (S)	
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.	
(72) INVENTOR (ES)	
(73) TITULAR (ES)	
(74) REPRESENTANTE	
D. BERNARDO UNGRIA GOLBURU	

1

EXTRACTO DE LA INVENCION

5

Las soluciones de polietileno clorosulfonado o mezclas de cloruros de sulfonilo y polímeros clorados en monómeros vinílicos polimerizables que tienen una viscosidad Brookfield de hasta 1 millón forman composiciones adhesivas excelentes que se curan para dar elevadas resistencias de unión. Se prefieren los monómeros acrílicos.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

La Patente estadounidense 3.591.438 describe una composición de acrilato polimerizable que comprende una composición adhesiva y un acelerador de la unión, en la que la composición adhesiva es un éster monómero de acrilato polimerizable y un iniciador de polimerización peróxido, mientras que el acelerador de la unión se compone de un producto de condensación amina-aldehído y un activador de reducción.

20

La Patente estadounidense 3.594.451 describe un polímero de injerto, elastómero, de un polietileno clorosulfonado homogeneamente, amorfo, que lleva injertados sobre él cadenas de polímeros derivados de diversos monómeros vinílicos, siendo el peso de las cadenas injertadas 10-40 por ciento en peso del polietileno clorosulfonado.

25

El injertado del metacrilato de metilo sobre polietileno clorosulfonado ha sido estudiado también por Sato y otros, Makromol. Chemie 153, 47 (1972).

30

La Patente Estadounidense 3.642.750 describe una composición de cierre que comprendé un ester de ácido

1 acrílico, un alcohol monohidroxílico cicloalifático deriva-  
do del ciclopentadieno dimerizado o polimerizado y un peró-  
xido orgánico. Tales mezclas son muy estables en presencia  
de oxígeno pero se endurecen en ausencia de aire u oxígeno.

5 Otro sistema de cierre, descrito en la Patente  
estadounidense 3.203.941, se basa sobre el dimetacrilato  
de tetraetilenglicol, un compuesto poliamínico y un áci-  
do orgánico.

10 Las composiciones adhesivas de la técnica an-  
terior basadas en un monómero vinílico polimerizable tienen  
algunas deficiencias; por ejemplo, frecuentemente son ines-  
tables en el almacenamiento o requieren periodos prolonga-  
dos de curado, o no dan uniones fuertes, o requieren el tra-  
bajado en ausencia de aire. Existe, pues, la necesidad de  
15 un adhesivo que sea estable en el almacenado, que se pueda  
formular y aplicar convenientemente, y que dé uniones fuer-  
tes en periodos breves.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

20 Según esta invención, se proporciona ahora una  
composición adhesiva, que puede formularse tanto como un  
sistema en dos partes o como un sistema que utiliza un im-  
primador. En cualquier caso, los componentes críticos de la  
composición adhesiva de la presente invención son una solu-  
ción de una composición de base sulfurada seleccionada de  
25 polietileno clorosulfonado y una mezcla de cloruro de sulfo-  
nilo con polietileno clorado en un monómero vinílico polime-  
rizable o una mezcla de monómeros y un catalizador de poli-  
merización.

30 La composición de base sulfurada deberá conte-  
ner aproximadamente 25-70 por ciento en peso de cloro y

1 aproximadamente 3-160 moles de la fracción cloruro de sul-  
fonilo por 100 gramos de polímero y el polietileno a par-  
tir del cual se prepara el polietileno clorosulfonado o  
5 clorado deberá tener un índice de fusión de aproximadamen-  
te 4-500. La solución puede tener una viscosidad Brook-  
field de hasta aproximadamente 1 millón.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10 Para los propósitos de esta invención, el tér-  
mino "catalizador de polimerización" significa por lo me-  
nos uno de los siguientes:

- (a) un generador de radicales libres
- (b) un iniciador
- (c) un promotor
- (d) un acelerador.

15 Un iniciador es una amina terciaria, por ejem-  
plo, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetiltoluidina, N,N-diétila-  
nilina, N,N-diisopropil (p-toluidina) o una guanidina.

20 Un promotor es una sal orgánica de un metal de  
transición; por ejemplo naftenato de cobalto, níquel, man-  
ganeso o hierro, octanoato de cobre, hexanoato de hierro o  
propionato de hierro.

25 Un acelerador es un producto de la condensa-  
ción de aldehído-amina, tal como un producto de condensa-  
ción de butiraldehído con una amina primaria, por ejemplo,  
con anilina o butilamina. En general, son útiles los produc-  
tos de condensación de aldehídos alifáticos con aminas ali-  
fáticas o aromáticas.

30 Un generador de radicales libres puede ser un  
peróxido orgánico, un hidroperóxido orgánico, un per-éster  
o un perácido.

1                   Entre los monómeros vinílicos polimerizables  
adecuados para los propósitos de esta invención se incluyen  
los monómeros acrílicos y mezclas de monómeros, tales como  
metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilonitrilo,  
5                   metacrilonitrilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo,  
metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacri-  
lato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de  
laurilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, acri-  
lato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de lau-  
10                   rilo, ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de gli-  
cidilo, ácido itacónico, acrilatos y metacrilatos de eti-  
lenglicol y de glicoles superiores, acrilamida y metacri-  
lamida; monómeros halogenados tales como cloruro de vinilide-  
no, cloroestireno, 2,3-dicloro-1,3-butadieno, y 2-cloro-  
15                   1,3-butadieno; y estireno y mono y polialquilestirenos, ta-  
les como metilestireno, dimetilestireno, etilestireno y  
terc-butilestireno. Los monómeros preferidos son monómeros  
acrílicos, especialmente acrilatos y metacrilatos de alqui-  
lo inferior y diacrilato y dimetacrilato de etilenglicol.

20                   La elección del monómero dependerá, por su-  
puesto, en cierta extensión de la deseada reología de la  
unión así como de la solubilidad del polietileno clorado o  
clorosulfonado en el monómero. Las soluciones que tienen  
una viscosidad Brookfield de más de 1 millón de cps (ASTM  
25                   V 490,0500) no son prácticas de manejar. Cuando se requieren  
ensambladuras rígidas que tengan una elevada resistencia a  
la cizalla, la mezcla monómera deberá tener una elevada tem-  
peratura de transición vítrea, por ejemplo, se utiliza me-  
tacrilato de metilo de una temperatura de transición ví-  
30                   trea de 105°C. Para estructuras más flexibles, por ejemplo,

1 cuando se pretende que la capa adhesiva contribuya al amortiguamiento de vibraciones a la temperatura ambiente, se prefiere una temperatura de transición vítrea del copolímero combinado de aproximadamente  $-20^{\circ}\text{C}$ .

5 El polietileno clorosulfonado adecuado para el proceso de la presente invención se puede preparar de una forma bien conocida de los especialistas en la técnica, por reacción de polietileno lineal o ramificado y cloruro de sulfurilo o dióxido de azufre y cloro. El polietileno clorosulfonado se encuentra también en el comercio, por ejemplo, 10 bajo del nombre comercial de Hypalon. En la práctica, el polietileno clorosulfonado puede ser también un copolímero clorosulfonado de etileno con pequeñas proporciones de propileno y otras olefinas. Diversos polietilenos clorosulfonados y métodos para su preparación se comentan, por ejemplo, 15 en la Patente estadounidense 2.982.759 que se incorpora aquí como referencia. Se pueden utilizar también cloruro de sulfonilo y polietilenos clorados de adecuado peso molecular. Los cloruros de sulfonilo pueden ser mono o poli-funcionales y pueden ser cloruros de sulfonil-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , tal 20 como cloruro de sulfonilmetano o butano, cloruros de sulfonilo aromáticos  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  tales como cloruro de sulfonil-benceno o tolueno. Algunos cloruros de sulfonilo que contienen heteroátomos han resultado útiles, tales como cloruro de 25 difenileter-4,4'-disulfonilo.

Las proporciones relativas de polietileno clorosulfonado y de monómero vinílico polimerizable pueden variar dentro de un margen bastante amplio. En el caso de polímeros acrílicos, el intervalo práctico es aproximadamente 30 de 25 a 2000 partes en peso de monómero por 100 partes de po-

1

lietileno clorosulfonado o clorado. El intervalo preferido es de 50-500 partes en peso de monómero por 100 partes de polímero, si se emplea polietileno clorosulfonado o una mezcla de cloruro de sulfonilo y polietileno clorado.

5

Las composiciones adhesivas de la presente invención requieren un catalizador de polimerización para que tenga lugar el endurecimiento de la composición dentro de un tiempo práctico. Se pueden utilizar uno o más de los catalizadores descritos en el Sumario de la Invención, pero los siguientes catalizadores o combinaciones de catalizadores son adecuados especialmente:

10

(a) un iniciador más un promotor,

(b) un acelerador,

15

(c) un generador de radicales libres y un iniciador más un promotor, y

(d) un generador de radicales libres, y un acelerador

20

Los generadores de radicales libres son bien conocidos por los especialistas en la técnica y se describen, por ejemplo, en "Free Radicals in Solution", C. Walling, J. Wiley and Sons, New York, 1957, y en "The Chemistry of Organic Film Formers", D.H. Solomon, J. Wiley and Sons, New York, 1967, p. 135 ff.

25

Los generadores de radicales libres preferidos son peróxidos e hidropéroxidos orgánicos.

30

Se utiliza, corrientemente, un iniciador amínico junto con un compuesto de un metal de transición como promotor. Sus proporciones relativas en peso deberán ser, respectivamente 4:1 a 1:1 aproximadamente. La proporción preferida es aproximadamente 2:1 en peso del iniciador al

1 promotor. También es posible utilizar un iniciador o promo-  
tor sólo, pero la combinación es mucho más eficaz. El ini-  
ciador preferido es N,N-dimetilanilina, mientras que el  
promotor preferido es naftenato de cobalto.

5           Para la preparación de aceleradores útiles  
en la presente invención son adecuados diversos aldehidos  
y aminas. Los aldehidos deberán ser preferiblemente aldehi-  
dos que tengan 1-12 átomos de carbono. Cualquier amina aro-  
mática o alifática primaria que tenga hasta aproximadamen-  
te dieciocho átomos de carbono es adecuada. En la Patente  
10           estadounidense Nº 3.591.438 antes citada se describen va-  
rios aceleradores útiles.

15           Entre los aldehidos típicos se incluyen, por  
ejemplo, acetaldehido, butiraldehido, propionaldehido, ci-  
clopentanal, hexanal, ciclohexanal, hidrocinaldehidos,  
heptanal, decanal, y dodecanal. Entre las aminas típicas  
se incluyen, por ejemplo, etilamina, butilamina, pentilami-  
na, ciclopentilamina, hexilamina, ciclohexilamina, octila-  
mina, decilamina, dodecilamina, hexadecilamina, octadecila-  
mina, anilina, tolil-aminas y xilil-aminas. Tanto en las  
20           series de los aldehidos como en la de las aminas son posi-  
bles los isómeros de posición diversa.

25           La proporción de catalizador de polimeriza-  
ción afectará al tiempo de estabilización de la composi-  
ción. En ausencia de acelerador, una composición que con-  
tenga 0,2 por ciento en peso aproximadamente de un peróxido  
es estable durante unas dos semanas. En ausencia de ca-  
talizador, una solución de polietileno clorosulfonado, por  
ejemplo, en un monómero es estable durante, al menos, va-  
rios meses bajo condiciones normales de almacenamiento.  
30

1 En presencia tanto de un generador de radicales libres como de un acelerador, se puede alcanzar la máxima resistencia de unión dentro de aproximadamente 3-5 minutos a la temperatura ambiente. Una de las ventajas del presente sistema es que cura rápidamente para dar una unión fuerte a la temperatura ambiente, no requiriéndose entonces post-tratamiento.

5 Se ha visto que resultan prácticas las siguientes concentraciones de catalizadores de polimerización, en tanto por ciento en peso de solución de polímero en monómero:

- 10 -generador de radicales libres hasta un 10%, prefiriéndose de 0,05-3%;
- acelerador hasta un 15%, prefiriéndose 0,01-1,5%;
- 15 -iniciador hasta un 5%, prefiriéndose 0,01-1,5%; y
- promotor hasta un 5%, prefiriéndose 0,01-0,75%.

20 Las composiciones adhesivas de la presente invención pueden formularse como un sistema en dos partes, en el que una parte es una solución de polímero en un monómero vinílico polimerizable. La otra parte es el catalizador de polimerización. También se puede formular como un sistema de imprimador en el cual el catalizador de polimerización es el imprimador y la solución adhesiva es la mezcla de polímeros. Usualmente el catalizador será o bien un acelerador o un iniciador más un promotor. La velocidad de curado puede aumentarse por adición de un generador de radicales libres a una u otra composición. En general a cualquier nivel de catalizador de polimerización, la velocidad de la formación de la unión de un sistema que emplea un iniciador más un promotor es más baja que la velocidad de formación

25

30

1 de la unión de un sistema que emplea solamente un acelerador.

5 El sistema en dos partes da uniones muy fuertes de  $175-215 \text{ kg.cm}^{-2}$  (2500-3500 psi) a la cizalla. El sistema en dos partes que utiliza solamente un acelerador tiene una vida muy corta de conservación. Si se emplean un iniciador y un promotor en lugar de un acelerador, se puede alargar la conservación del sistema. En la práctica, se recubren una o las dos superficies que han de unirse con la  
10 composición adhesiva obtenida mezclando las dos partes, y se ponen entonces las superficies en contacto una con otra.

15 En el sistema de imprimación, se aplica primero un imprimador a una o a las dos superficies que han de juntarse; después se aplica una solución de un polímero en un monómero vinílico a una de las superficies por lo menos. La solución puede contener opcionalmente un generador de radicales libres. El imprimador es un acelerador como se definió antes.

20 El sistema de imprimador funciona más convenientemente que el sistema en dos partes, y da una buena resistencia en la unión de aproximadamente  $175-215 \text{ kg.cm}^{-2}$  (2500-3500 psi) a la cizalla cuando se cura. Además da un desarrollo más rápido de resistencia como soporte de carga.

25 Los tiempos de estabilización para el sistema en dos partes y para el sistema de imprimador variarán algo según la naturaleza del catalizador, pero usualmente serán de aproximadamente 5-10 minutos para el primero y 0,5-5 minutos para el segundo.

30 Resulta inesperado que las composiciones adhesivas de la presente invención tengan la propiedad única de

1 estabilizarse en un breve tiempo para dar uniones de elevada  
da resistencia a la carga. Por ejemplo, cuando los grupos  
de cloruro de sulfonilo se excluyen de la composición, el  
tiempo de curado es considerablemente más largo. Sin embar  
5 go, el papel del cloruro de sulfonilo o polietileno cloro-  
sulfonado parece ser más complejo que el de proporcionar  
exclusivamente parte del material adhesivo. Las soluciones  
de polímeros en monómeros vinílicos en ausencia de grupos de  
cloruro de sulfonilo fallan en la producción de composicio  
10 nes adhesivas como las de esta invención cuando se aplican  
a sustratos y se ensayan. Es posible, a la vista de la pu-  
blicación antes mencionada de Sato y otros y de la Patente  
estadounidense 3.594.451 que tenga lugar inicialmente algu  
na polimerización del monómero sobre los grupos de cloruro  
15 de sulfonilo y que esta polimerización de alguna manera ini-  
cie también la polimerización del monómero. Sin embargo, no  
se ofrece ninguna teoría ni explicación científica ya que  
no se comprende bien el mecanismo exacto de esta polimeri-  
zación. Se sabe, por ejemplo, que los monómeros pueden in-  
20 jertarse sobre cualquier material polímero virtualmente ba-  
jo condiciones determinadas, pero sólo los grupos de cloru-  
ro de sulfonilo son adecuados para las composiciones adhe-  
sivas de esta invención.

25 Las composiciones presentes ofrecen varias ven-  
tajas adicionales. Así se utilizan a la temperatura ambien-  
te, sin que requieran calor lo mismo en la aplicación de  
las composiciones a los sustratos o en el curado. Pueden  
emplearse sobre superficies porosas, a diferencia de los  
adhesivos de técnicas anteriores que necesitan la ausencia  
30 de aire de manera que no pueden utilizarse sobre superfi-

1 cles que contengan aire en sus poros. Las uniones que con-  
tienen polímeros elastómeros tales como polietileno cloro-  
sulfonado son flexibles. Las presentes composiciones no re-  
5 quieren una cuidadosa preparación de las superficies sino  
que pueden utilizarse, por ejemplo, sobre acero bonderiza-  
do o engrasado.

Otros sustratos posibles que se pueden unir  
por medio de las composiciones de esta invención incluyen  
acero ordinario, aluminio corroído, cobre, latón, materia-  
10 les polímeros polares (por ejemplo, los que tienen diver-  
sos grupos funcionales, por ejemplo, poliésteres, poliami-  
das, poliuretanos, cloruro de polivinilo, etc.), madera,  
superficies pre-pintadas, vidrio y papel.

15 Esta invención se ilustra ahora con los si-  
guientes ejemplos sobre ciertas realizaciones de la misma  
preferidas, en los que partes, proporciones y porcentajes  
se dan en peso al menos que se indique otra cosa.

#### EJEMPLO 1

20 A una mezcla de monómeros acrílicos que com-  
prende 85 g de metacrilato de metilo (que contiene 50-90  
ppm de inhibidor de hidroquinona), 15 g de ácido metacrí-  
lico glacial (que contiene 250 ppm de 4-metoxifenol) y 2 g  
de dimetacrilato de etilenglicol, se añaden 100 g de polie-  
25 tileno clorosulfonado, a base de polietileno ramificado que  
tiene un índice de fusión de 100 y que contiene 43% de clo-  
ro y 34 moles de cloruro de sulfonilo/100 gramos de políme-  
ro. Se agita la mezcla en un recipiente a la temperatura  
ambiente hasta que se completa la solución del polímero  
30 (24-48 horas).

Se prepara una composición adhesiva agitando

1 en 50 g de la anterior solución, 1,5 g de hidróperóxido de cumeno y 0,5 g de H,N-dimetilanilina.

5 Se preparan ensambladuras de cizalla de solapas por prensado de una pequeña cantidad de la composición adhesiva entre talones de acero laminado en caliente, desengrasado con vapor de percloroetileno y limpiado con chorro de arena, de 2,5 cm x 7,5 cm x 0,16 cm (1" x 3" x 0,064") en un molde de manera que se obtenga una línea de cola de 0,25 cm x 2,5 cm x 2,5 cm (0,010" x 1" x 1"). Las probetas se almacenan durante 18 horas en una atmósfera de nitrógeno (opcional) y catorce días al aire a la temperatura ambiente. Las probetas se ensayan a la cizalla a una velocidad de separación de 1,25 cm/minuto (0,5"/minuto) y fallan en el adhesivo a 199,5 kg.cm<sup>-2</sup> (2850 psi) (ASTM D-1002-64).

15 Se preparan probetas de descortezado de aluminio en "T" por prensado de la composición adhesiva entre tiras de aluminio corroido de 2,5 cm x 25 cm x 0,045 cm de manera que se obtiene un espesor de la línea de encolado de 0,012 cm - 0,025 cm (0,005-0,010"). Se almacenan las muestras como se describió antes y se ensaya el descortezado a 1802 a una velocidad de separación de 25 cm por minuto (10" por minuto) (ASTM D-1876-61T). La resistencia media al descortezado obtenida es de 15,85 kg (35 libras) por cada 2,5 cm (por pulgada) con adhesivo mezclado y fallos en la cohesión.

#### EJEMPLO 2

30 Se prepara una composición adhesiva auto-estable agitando 0,130 g de hidróperóxido de cumeno en 65,3 g de polietileno clorosulfonado/solución de monómeros acrílicos descrito en el Ejemplo 1. Se preparan ensambladuras de

1 cizalla de solapas por aplicación a probetas de acero (tra-  
tados como se describió en el Ejemplo 1) de un acelerador  
que es una mezcla de productos de condensación de anilina  
y butiraldehído (que se vende como Acelerador Du Pont 808).  
5 El acelerador se aplica con un limpiador de algodón y des-  
pues se reduce a una película delgada con un trozo de pa-  
ño. Se prensa el adhesivo entre los dos talones de acero,  
tratados, para dar una capa de 0,012-0,025 cm de espesor  
(0,005-0,010"). Se observa la siguiente velocidad de desa-  
10 rrollo de la resistencia a la cizalla:

Tabla I

<u>Tiempo (minutos)</u>	<u>Resistencia a la cizalla de solapa (psi)</u>
3	1450 (101,5 kg.cm <sup>-2</sup> )
10	2030 (142 " " )
15 30	2050 (143,5 " " )
60	2100 (147 " " )

EJEMPLOS 3-8

20 Se preparan soluciones de polímero que contie-  
nen lo siguiente, en la forma que se describió en el Ejem-  
plo 1:

100 g de polietileno clorosulfonado (el poli-  
mero descrito en el Ejemplo 1) y el monómero acrílico seña-  
lado para cada ejemplo en la tabla. Se preparan como sigue  
25 composiciones adhesivas: se añaden a 25 g de cada solución,  
0,125 g de hidroperóxido de cumeno, 0,06 g de N,N-dimetila-  
nilina, y 0,04 g de naftenato de cobalto. Se preparan en-  
tonces ensambladuras para ensayos de descortezado en T y  
cizalla de solapa como se describe en el Ejemplo 1. Los re-  
30 sultados del ensayo se muestran en la tabla, a continua-  
ción:

1

TABLA II

<u>Ejem plo</u>	<u>Composición de monómeros</u>	<u>Cizalla de solapa (psi)</u>	<u>Descortezado en T (pli)</u>
3	Metacrilato de metilo 100	1100 (77 kg cm <sup>-2</sup> )	x
5	4 Metacrilato de etilo 100	1725 (120,75 kg cm <sup>-2</sup> )	x
5	Acido metacrílico 10 Metacrilato de metilo 90	2650 (185,5 kg cm <sup>-2</sup> )	19 (3,4 kg/cm)
10	6 Metacrilato de N-butilo 90 Acido metacrílico 10	2500 (175 kg cm <sup>-2</sup> )	15(2,7 kg/cm)
15	7 Acido metacrílico 10 Metacrilato de metilo 45 Metacrilato de N-butilo 45	2850 (199,5 kg cm <sup>-2</sup> )	5 (0,9 kg/cm)
20	8 Acido metacrílico 10 Metacrilato de metilo 45 Metacrilato de 2-etilhexilo 45	2780 (194,6 kg cm <sup>-2</sup> )	22(3,9 kg/cm)

<sup>x</sup>No ensayado

25

EJEMPLOS 9-13

Se preparan composiciones adhesivas como se describe a continuación y se miden la temperatura de los máximos de la polimerización exotérmica, así como el tiempo necesario para alcanzar esa temperatura. Se preparan las soluciones de los polímeros que contienen lo siguiente, como se des-

30

1 criba en el Ejemplo 1:

5 40 g de polietileno clorosulfonado hecho de polietileno señalado en las columnas 2 y 3 de la Tabla III a continuación, 145 g de metacrilato de metilo, 15 g de ácido metacrílico y 3,2 g de dimetacrilato de etilenglicol. Se preparan composiciones adhesivas por adición de 0,3 g del producto de la condensación de butiraldehido-anilina descrito en el Ejemplo 2 a 25 g de la solución de polímero. Los resultados de la Tabla III muestran que todas estas composiciones son adecuadas como adhesivos de fijación rápida.

10

15

20

25

30

TABLA III

Ejemplo	Poliétileno	Índice de fusión	Poliétileno clorosulfonado % Cl	SOCl <sub>2</sub>	Tiempo	Temperatura máxima
9	Ramificado	10	29	44	20 min.	97,5°C
10	Ramificado	100	43	34	32 min.	77 °C
11	Líneal	12-14	35	31	29 min.	104 °C
12	Líneal	5,0	35	31	28 min.	105 °C
13	Líneal	14-15	43	31	18,5 min.	105 °C

xi mmoles/100 g polímero

5

10

15

20

25

30

<u>Ejemplo</u>	<u>Polietileno</u>	<u>Índice de fusión</u>
9	Ramificado	10
10	Ramificado	100
11	Líneal	12-14
12	Líneal	5,0
13	Líneal	14-15

<sup>El</sup> mmoles/100 g polímero

TABLA III

<u>Poli</u> etileno	<u>Indice de fusión</u>	<u>Poli</u> etileno clorosulfonado		<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura máxima</u>
		<u>% Cl</u>	<u>SOCl<sub>2</sub></u>		
amificado	10	29	44	20 min.	97,5°C
amificado	100	43	34	32 min.	77 °C
lineal	12-14	35	31	29 min.	104 °C
lineal	5,0	35	31	28 min.	105 °C
lineal	14-15	43	31	18,5 min.	105 °C

g polímero

EJEMPLO 14

Se ensamblan probetas de acero por la técnica de imprimador del Ejemplo 2 utilizando una composición adhesiva basada sobre el metacrilato de metilo, ácido metacrilico, dimetacrilato de etilenglicol, y polietileno clorosulfonado, como en el Ejemplo 1. La solución no contiene catalizador de polimerización. Se registran las siguientes resistencias a la cizalla de solapa en función del tiempo.

TABLA IV

<u>Edad del ensamblado</u> <u>Minutos</u>	<u>Resistencia a la cizalla</u> <u>de solapa (psi)</u>
20	1-2 (0,07-0,14 kg cm <sup>-2</sup> )
60	80 (5,6 kg cm <sup>-2</sup> )
120	600 (42 kg cm <sup>-2</sup> )
240	1040 (72,8 kg cm <sup>-2</sup> )
300	1520 (106,4 kg cm <sup>-2</sup> )
24 horas	2300 (161,0 kg cm <sup>-2</sup> )

Este ejemplo muestra que, en la ausencia de un catalizador, la composición adhesiva requiere varias horas para su completo curado pero da una unión de elevada resistencia.

EJEMPLOS 15 y 16

Se repite el proceso del Ejemplo 1 excepto en que no se añade hidroperóxido a la solución del polietileno clorosulfonado en monómeros. Se comparan la eficacia de un iniciador solo y de una combinación de un iniciador y de un promotor por medida de las respectivas resistencias a la cizalla de solapado, presentada en la Tabla V.

TABLA V

<u>Ejemplo</u>	<u>Iniciador<sup>1</sup></u>	<u>Promotor<sup>1</sup></u>	<u>Resistencia a la cizalla de solapado (psi)<sup>2</sup></u>
15	1% de N,N-dimetilanilina	---	1400 (98 kg cm <sup>-2</sup> )
16	1% de N,N-dimetilanilina	0,4% naftena to de cobalto	2100 (147 kgcm <sup>-2</sup> )

<sup>1</sup>Basado en el peso de la solución de polietileno clorosulfonado en monómeros acrílicos, como se describe en el primer párrafo del Ejemplo 1.

<sup>2</sup>Uniones envejecidas cuatro días a la temperatura ambiente.

Este ejemplo muestra que aunque pueden conseguirse buenas uniones utilizando el iniciador solo se obtienen mejores uniones si se emplea también el promotor.

EJEMPLO 17

Se prepara una solución base adhesiva por disolución de 100 g de polietileno de baja densidad clorado al 44,7%, polietileno vendido por "Alathon" 3034 por E.I. du Pont de Nemours and Co., Inc., en una mezcla de metacrilato de metilo (88 g), ácido metacrílico (10 g) y dimetacrilato de etileno (2 g). Se añaden a muestras de la solución 1 parte por 100 (basada en la solución total) de hidroperóxido de cumeno y 3 mmoles de cloruro de sulfonilo/100 g del polímero del cloruro de sulfonilo indicado en la tabla a continuación. Las probetas de adhesivo para la cizalla de solapado se preparan por aplicación de cada solución a tiras de acero de 2,5 cm por 7,5 cm (1" por 3") que se recubren con una ligera película del producto de condensación de butiraldehído y anilina vendido como "Accelerator" 808 por E.I. du

1 Pont de Nemours y Co., Inc., y fijando encima una tira tra-  
tada similarmente de manera que resulte una solapa de 6,25  
cm<sup>2</sup> (una pulgada cuadrada). Se prensan juntas las partes  
5 ensambladas en moldes que dan un espesor uniforme de unión  
de 0,0175-0,025 cm (0,007-0,010 pulgadas).

Se ensayan las probetas una hora despues de su  
ensamblado en un aparato Instron con una velocidad de sepa-  
ración de 1,25 cm (0,5 pulgadas) por minuto (ASTM D-1876-  
61P). Las resistencias a la cizalla de solapado siguientes  
10 se registran como la media de cuatro probetas.

TABLA VI

<u>Cloruro de sulfonilo</u>	<u>Resistencia a la cizalla de solapado de 1-hora</u>
Ninguno	160 psi (11,2 kg cm <sup>-2</sup> )
15 Cloruro de p-tolueno-sulfonilo	2100 psi (147 kg cm <sup>-2</sup> )
Cloruro de metanosul- fonilo	2030 psi (142 kg cm <sup>-2</sup> )

EJEMPLO 18

20 Una solución adhesiva que contiene 25 por cien-  
to en peso de polietileno de densidad elevada (35% en peso)  
clorado, 7,4 por ciento en peso de ácido metacrílico, 2 por  
ciento en peso de dimetacrilato de etileno y 65,6 por cien-  
to en peso de metacrilato de metilo. Se añade a la solución  
25 1 parte por 100 de hidroperóxido de cumeno sobre la base de  
la solución total y 67 mmoles de cloruro de p-toluenosulfo-  
nilo por 100 g de polímero. Se preparan muestras de cizalla  
de solapa y se ensayan como se ha descrito en el Ejemplo 17.  
La resistencia a la cizalla de solapa de 1-hora es de 60 kg  
cm<sup>-2</sup> (860 psi). La muestra de control sin cloruro de p-to-  
luensulfonilo tiene una resistencia 0 a la cizalla de sola-  
30

1 pa.

EJEMPLO 19

5

Se añade a una solución base adhesiva que contiene 39,6 por ciento en peso de polietileno de baja densidad (41,4%) clorado, 52 por ciento en peso de metacrilato de metilo, 7,4 por ciento en peso de ácido metacrílico y 1 por ciento en peso de dimetacrilato de etileno, las diversas cantidades de éter difenílico-cloruro de 4,4-disulfonilo indicadas en la tabla. Se preparan probetas de ensayo y se ensayan como en el Ejemplo 17 y como se muestra en la

10

tabla.

TABLA VII

15

Mmoles de cloruro de sulfonilo/  
100 g de polímero

	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>10</u>	<u>75</u>	<u>150</u>
<u>Resistencia a la cizalla de solapa</u>					
Condición 1	15 psi (1 kg cm <sup>-2</sup> )	245 (17,15 kg <sup>-2</sup> cm <sup>-2</sup> )	210 (14,7 kg <sup>-2</sup> cm <sup>-2</sup> )	95 (6,7 kg <sup>-2</sup> cm <sup>-2</sup> )	155 (10,85 kg <sup>-2</sup> cm <sup>-2</sup> )
Condición 2	220 (15,4 kg <sup>-2</sup> cm <sup>-2</sup> )	2175 (152,2 kg <sup>-2</sup> cm <sup>-2</sup> )	2385 (166,95 kg <sup>-2</sup> cm <sup>-2</sup> )	no en sayado →	
Condición 3	nada	nada	1020 (71,4 kg <sup>-2</sup> cm <sup>-2</sup> )	830 (58 kg cm <sup>-2</sup> )	435 (30,45 kg <sup>-2</sup> cm <sup>-2</sup> )

20

25

Condición

1. Sin añadir hidropéroxido de cumeno; muestras duplicadas.
2. Añadida 1 parte por 100 de hidropéroxido de cumeno; en sayo de las mismas como en la Condición 1.
3. Añadida 1 parte por 100 de hidropéroxido de cumeno. Se

30

1 aplica una delgada capa del aducto butiraldehido-anilina del Ejemplo 17 a cada dos tiras de acero. Las tiras se fijan en las clavijas del aparato de ensayo de manera que se solapen 2,5 cm (una pulgada). Se aplica la  
5 solución adhesiva entre las tiras, que se mantienen entonces firmemente juntas por medio de dos clips de papel de 1,87 cm (3/4"). (Resulta una línea de unión de 0,0025 cm (1 milipulgada)). Se ensayan las muestras cuatro minutos después del ensamblado.

10 En las siguientes reivindicaciones de la composición, el término "que consiste esencialmente en" significa que, además de los componentes nombrados, la composición puede también tener otros componentes que no afecten  
15 adversamente el funcionamiento de la composición para los propósitos pretendidos.

En resumen, la Patente de Introducción que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

20 1.- Un procedimiento para la producción de una composición adhesiva que comprende las etapas de (1) formar una solución de una composición de base sulfurada seleccionada de (a) polietileno clorosulfonado y (b) una mezcla de cloruro de sulfonilo y polietileno clorado en por lo menos  
25 un monómero acrílico o vinílico polimerizable, dicha composición de base sulfurada contiene alrededor de 25-72 % en peso de cloro y alrededor de 3-160 mmoles de la fracción cloruro de sulfonilo por 100 g. de polímero y estando constituido a partir de polietileno que tiene un índice de fusión  
30 de aproximadamente 4-500, (2) combinar con dicha solución por lo menos uno o dos catalizadores de polimerización sele-

1 ccionado del grupo formado por (a) un acelerador (b) un ini-  
ciador (c) un promotor y (d) un generador de radical libre.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque el catalizador es un generador de ra-  
dical libre.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque se emplean dos componentes catalizado-  
res que son un acelerador y un iniciador.

10 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3,  
caracterizado porque el acelerador es un producto de conden-  
sación de amina primaria-aldehído.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque el compuesto de base sulfurada es polie-  
tiléno clorosulfonado.

15 6.- Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Introducción que se soli-  
cita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION  
ADHESIVA.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de veintitres  
páginas mecanografiadas.

Madrid, 12 de mayo de 1.975

BERNARDO UNGRIA  
P.P.



25

30