

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	A 1
	21	438.242	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		4-6-75	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
476.537	5-6-74	Estados Unidos
562.936	27-3-75	Estados Unidos

44 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09J	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION ADHESIVA

66 SOLICITANTE (S)

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

Paul Clayton Briggs, Jr; Lawrence Carl Muschiatti,

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOLBURU

**POOR
QUALITY**

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

1 En la solicitud de patente estadounidense número de serie 357.387, presentada el 4 de Mayo de 1973, se describen unas composiciones adhesivas que contienen polietileno cloro-
5 sulfonatado disuelto en un monómero vinílico y composiciones adhesivas que contienen polietileno clorado y un cloruro de sulfonilo disueltos en un monómero vinílico. Estas composiciones adhesivas forman uniones relativamente rápidas de gran resistencia.

COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

10 Esta invención se refiere a una composición adhesiva que comprende una solución de polímero en monómero, un cloruro de sulfonilo orgánico conteniendo hasta 20 átomos de carbono y/o un polímero clorosulfonatado, un catalizador de polimerización y un acelerante. El polímero de la solución de
15 polímero en monómero (para distinguirlo de cualquier polímero clorosulfonatado) está presente en una proporción de 10 a 75 % del peso de la solución. El adhesivo tiene una viscosidad comprendida aproximadamente entre 2000 y 1.000.000 centipoises. Los monómeros empleados en el adhesivo son acrílicos o meta-
20 crílicos. El cloruro de sulfonilo orgánico está presente en una proporción tal que hay alrededor de 3 a 160 milimoles de grupos cloruro de sulfonilo por cada 100 g de polímero. El catalizador de la polimerización está presente en una proporción
25 de hasta alrededor del 15 % del peso de la solución, es decir,

1 del polímero, monómero y cloruro de sulfonilo orgánico y,
habitualmente, en una proporción del orden del 0,2 al 5 %
del peso de la solución. Los catalizadores de polimerización
preferidos son los generadores de radicales libres como per-
5 óxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y perésteres orgá-
nicos. El acelerante debe estar presente en una proporción
comprendida aproximadamente entre 0,01 y 10 % del peso de la
solución, habitualmente alrededor de 0,1 a 5 % del peso de la
solución.

10

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El término "polímero(s)" en el sentido utilizado
aquí, se refiere al polímero(s) disuelto o que ha de disolver-
se en el monómero acrílico o metacrílico pero no incluye al
polímero(s) clorosulfonatado. Los polímeros adecuados para
15 uso en la preparación de las soluciones de polímero en monó-
mero utilizadas en esta invención deben tener unos pesos mo-
leculares comprendidos aproximadamente entre 10.000 y 1.000.000
o más. Los polímeros deben ser por lo menos parcialmente solu-
bles en los monómeros acrílicos. Los polímeros adecuados son:
20 fluorelastómeros como polímero de fluoruro de vinilideno/he-
xafluorpropeno y polímero de fluoruro de vinilideno/hexafluor-
propeno/tetrafluoretileno; polietileno clorado, polímeros de
cloropreno como policloropreno y polímero de metacrilato de
25 metilo/cloropreno; polímeros poliésteres como poliéster de
bisfenol A/ácido fumárico, poliésteres a base de tereftala-

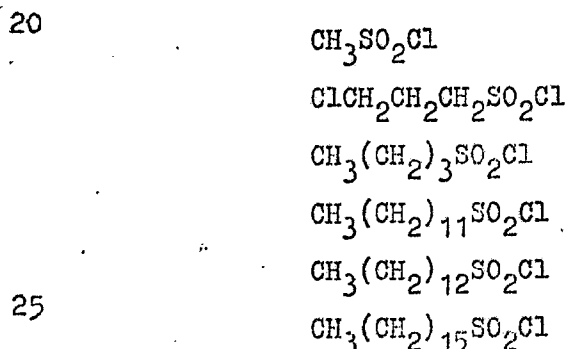
1 to-ácido maleico; polímeros de cloruro de vinilo como copolí-
mero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo; polímeros de
acrilato como poli(acrilato de etilo), polímero de estire-
no/acrilato de butilo, polímero de acrilato de etilo/metacri-
5 lato de metilo, polímero de etileno/acrilato de metilo y polí-
mero de metacrilato de n-butilo/metacrilato de isobutilo; po-
límeros hidrocarbonados como poli-isopreno, poliestireno,
crepé pálido de caucho natural o caucho de estireno/butadie-
no; éteres polialquilénicos como poliepiclorhidrina; polímeros
10 de acetato de vinilo como polímero de etileno/acetato de vi-
nilo; polímeros de poliuretano como politetrametilen-éter-glicol/
2,4-toluen-di-isocianato-poliuretano, politetrametilen-éter-
glicol/éter trimetilolpropano-dialílico/2,4 y 2,6-toluen-di-iso-
cianato-poliuretano; y copolímeros de acrilonitrilo como po-
15 límeros de butadieno/acrilonitrilo.

También pueden emplearse mezclas de estos polímeros.
Los polímeros preferidos son los que son elastoméricos a la
temperatura de uso, ya que el adhesivo formado empleando un
polímero de este tipo es menos frágil.

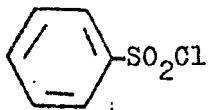
20 Los monómeros acrílicos o metacrílicos que actúan
como disolventes de los polímeros y han de ser polimerizados
cuando se emplea la composición como adhesivo son los si-
guientes: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acri-
lato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de butilo, me-
25 tacrilato de ciclohexilo, metacrilato de hexilo, metacrilato

1 de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo, acrilato de butilo,
acrilato de ciclohexilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-
etilhexilo, acrilato de laurilo, ácido metacrílico, ácido
acrílico, acrilatos, diacrilatos, metacrilatos y dimetacri-
5 latos de etilenglicol y de glicoles superiores. Los monómeros
preferidos son los acrilatos y metacrilatos de alquilo infe-
rior y el dimetacrilato de etilenglicol y butilenglicol.

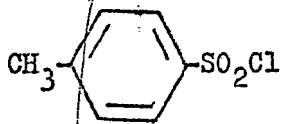
El cloruro de sulfonilo contenido en la solución
de polímero en monómero puede ser uno cualquiera de varios
10 cloruros de sulfonilo orgánicos, o una mezcla de ellos, se-
leccionados entre el grupo formado por cloruro de sulfonilo
de hasta 20 átomos de carbono y polímeros clorosulfonatados
que son solubles en los monómeros acrílicos. El polímero clo-
rosulfonato preferido es el polietileno clorosulfonato.
15 Los cloruros de sulfonilo satisfactorios de hasta 20 átomos de
carbono responden a la fórmula $R(SO_2Cl)_x$, donde x es 1 a 5 y
R es alquilo C_1 a C_{20} o arilo C_6 a C_{20} ; R también puede conte-
ner átomos de oxígeno o nitrógeno. Los compuestos de cloruro
de sulfonilo específicos que son útiles aquí son:



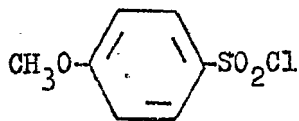
1



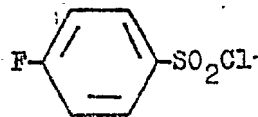
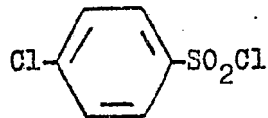
5



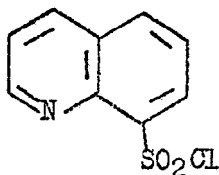
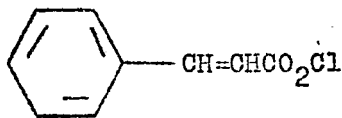
10



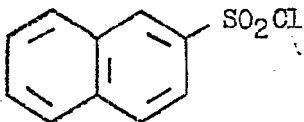
15



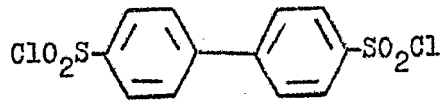
20



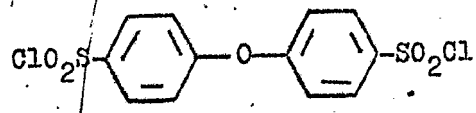
25



1



5



10

15

20

El polietileno clorosulfonatado adecuado en el procedimiento de esta invención puede ser preparado por reacción de polietileno lineal o ramificado y cloruro de sulfuri- lo o dióxido de azufre y cloro. Los polietilenos adecuados tie- nen un índice de fluidez de 0,1 a 500 g/10 minutos, medido por el método ASTM D-1238-52T. El polietileno clorosulfonatado se encuentra en el mercado. El polietileno clorosulfonatado tam- bién puede ser un copolímero clorosulfonatado de etileno con pequeñas proporciones de propileno u otras olefinas. En la pa- tente estadounidense 2.982.759 se describen varios polietile- nos clorosulfonados y métodos para su preparación. Un poli- etileno clorosulfonatado adecuado debe contener alrededor de 25-70 % en peso de cloro y alrededor de 0,1 a 8 % en peso de azufre.

25

En general, puede utilizarse como fuente del cloruro de sulfonilo cualquier polímero clorosulfonatado que sea solu- ble en los monómeros acrílico o metacrílico. Son ejemplos los copolímeros de α -olefinas con monómeros como estireno, buta- dieno, acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico,

1 metacrilato de metilo y acrilonitrilo. Estos polímeros cloro-
sulfonatados solubles normalmente contienen alrededor de
0,1 a 8 % en peso de azufre y alrededor de 25 a 70 % en peso
de cloro. El peso molecular de estos polímeros clorosulfona-
5 tados no es crítico. Son satisfactorios los polímeros cloro-
sulfonatados con pesos moleculares del mismo orden de magnitud
que las ceras hidrocarbonadas y también son satisfactorios los
polímeros clorosulfonatados con pesos moleculares mucho más
altos. Es ilustrativo de los tipos de polímeros anteriores
10 el copolímero de etileno/ácido metacrílico que contiene 10 %
en peso de ácido metacrílico. Antes de la clorosulfonatación,
el copolímero tiene un índice de fluidez de 95 g/10 minutos.
El polímero es clorosulfonatado hasta el punto de que contenga
1,05 % de azufre en peso y 40,5 % de cloro. Otro copolí-
15 mero de etileno/ácido metacrílico con un índice de fluidez de
500 g/10 minutos es clorosulfonatado hasta el punto de que con-
tenga 1,1 % en peso de azufre y 41 % en peso de cloro. La vis-
cosidad Brookfield de la solución que contiene la solución de
polímero en monómero y el cloruro de sulfonilo orgánico debe
20 estar comprendida entre 2000 centipoises y 1.000.000 de centi-
poises, medida por el método ASTM V 490.0500, empleando un hu-
sillo del nº 4 a 12 y 6 rpm. La cantidad de polímero disuelta
en el monómero acrílico o metacrílico estará comprendida en-
tre 10 y 75 % del peso de la solución. - preferiblemente, la
25 cantidad de polímero empleada es alrededor de 15 a 50 % del

1 peso de la solución.

La cantidad de cloruro de sulfonilo orgánico empleada en la solución de polímero en monómero es tal que la concentración de grupos cloruro de sulfonilo, es decir, SO_2Cl , está comprendida entre 3 y 160 milimoles por 100 g de polímero, preferiblemente entre 20 y 100 milimoles por 100 g de polímero. La función del cloruro de sulfonilo no es bien comprendida pero interacciona con el catalizador o catalizadores de polimerización en el momento en que ha de formarse la unión adhesiva para acelerar y fortalecer la unión final.

10 La composición adhesiva requiere la presencia de un catalizador del tipo de radical libre. Los catalizadores adecuados son los peróxidos orgánicos, los hidroperóxidos orgánicos y los perésteres orgánicos. Son catalizadores específicos que pueden ser empleados el peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de acetilo, hidroperóxido de *tert*-butilo, peróxido de lauroilo y peróxido de metil-etil-cetona. La cantidad de catalizador necesaria para polimerizar rápidamente el adhesivo variará con el material particular seleccionado pero, normalmente, el catalizador estará presente en una proporción de hasta alrededor del 15 % del peso de la mezcla adhesiva. Habitualmente se prefiere que el catalizador se encuentre en una proporción del orden de 0,2 a 5 % del peso de la mezcla; sin embargo, en algunos casos la cantidad de catalizador de polimerización puede ser inferior al 0,2 % en peso.

1 De hecho, si en la mezcla no hay presente inhibidor, antioxidante u otro aditivo inhibidor o hay muy poco, el peróxido espontáneamente formado por la exposición de los monómeros acrílicos al aire es suficiente para hacer que la mezcla polimerice
5 en presencia de un acelerante y forme uniones adhesivas satisfactorias. El Ejemplo 22 dado a continuación incluye esta posibilidad.

10 La composición adhesiva también debe contener una cantidad efectiva de un acelerante. La cantidad exacta necesaria para polimerizar efectivamente a la mezcla adhesiva depende de la concentración de los otros ingredientes pero, generalmente, la cantidad estará comprendida aproximadamente entre 0,1 y
15 5 % del peso de la composición adhesiva. Los acelerantes que han resultado eficaces en las composiciones adhesivas de esta invención son los productos de condensación de aldehído-amina como, por ejemplo, el producto de condensación del butiraldehído y una amina primaria como anilina o butilamina. Varias compañías venden acelerantes de este tipo.

20 Pueden agregarse otros materiales a las composiciones adhesivas para influir en la velocidad de reacción; por ejemplo, es bien sabido que los inhibidores como la hidroquinona reducen la velocidad de polimerización si se desea. Para aumentar más la velocidad de reacción, pueden añadirse diversas sales metálicas tales como las sales orgánicas de los metales de
25 transición, por ejemplo naftenato de cobalto, níquel, manganeso

1 o hierro, octoato de cobre, hexcato de hierro y propionato
de hierro.

5 La composición adhesiva puede ser formulada mezclan-
do la solución de polímero en monómero que contiene el cloru-
ro de sulfonilo con el catalizador de polimerización y del
acelerante y después aplicando la mezcla a los substratos que
han de ser encolados entre sí o bien el acelerante puede ser
aplicado al substrato, aplicando después la solución de polí-
10 mero en monómero conteniendo el cloruro de sulfonilo y el pe-
róxido. Como la polimerización habitualmente transcurre con
rapidez cuando se mezclan entre sí todos los componentes, con
frecuencia es deseable aplicar el acelerante a un substrato y
el resto de los componentes al otro substrato, formándose la
composición adhesiva cuando los dos substratos que han de ser
15 encolados se acercan lo suficiente para que la distancia en-
tre ellos sea llenada por los materiales aplicados.

Las composiciones adhesivas preparadas a partir de
las soluciones de polímero en monómero curan a la temperatura
ambiente, en presencia o ausencia de aire. La composición
20 adhesiva puede ser utilizada para unir superficies porosas
o superficies lisas. Las composiciones pueden ser utilizadas
para unir metales oleosos, así como aluminio atacado, cobre,
latón, materiales poliméricos con grupos polares, poliésteres,
poliamidas y poli(cloruro de vinilo), vidrio, madera, papel
25 y superficies pintadas.

1

En los siguientes ejemplos que ilustran la invención, todas las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLOS

5

EJEMPLO 1

10

Se prepara una solución polimérica por adición de 200 g de un elastómero comercial de poli(acrilato de etilo) (al 20 % en peso) a una mezcla de monómeros acrílicos que comprende 690 g de metacrilato de metilo (69 % en peso) (conteniendo 50-90 ppm del inhibidor hidroquinona), 100 g de ácido metacrílico glacial (10 % en peso) (conteniendo 250 ppm de 4-metoxifenol) y 10 g de dimetacrilato de etilenglicol (1 % en peso). La mezcla se hace girar en una vasiija vibratoria a la temperatura ambiente hasta que la disolución del polímero es completa (48-64 horas). La solución tiene una viscosidad Brookfield, usando un husillo nº 4 y 12 rpm, de 31.250 centipoises.

15

20

25

El polímero empleado contiene más del 95 % en peso de unidades de acrilato de etilo polimerizadas y una pequeña cantidad de unidades polimerizadas de otro monómero vinílico. El otro monómero vinílico contiene algunos átomos de cloro. Este polímero tiene una viscosidad del cemento sin moler, cuando se disuelve un 20 % en peso en metil-etil-cetona, de 25.000 centipoises. La viscosidad Mooney MI-4 (100°C) del polímero es 45-65.

1

A una parte de la solución se añaden 0,5 partes por ciento (calculado sobre la solución total) de hidropéroxido de cumeno y 82 milimoles de cloruro de metanosulfonilo por 100 g de polímero.

5

Las muestras para medir la resistencia al esfuerzo cortante con solape se prepararon aplicando a unas tiras de acero desengrasadas con chorro de arena y percloroetileno de 1" x 3" x 0,062" (25,4 x 76,2 x 1,575 mm), un acelerante comercial que es una mezcla de productos de condensación de butiraldehído y n-butilamina (vendido por Du Pont como "Accelerator" 833). El acelerante se aplica con una hila de algodón y después se enjuga hasta formar una película fina con un trozo de papel de seda. Se aplica una pequeña cantidad de la composición adhesiva y se comprime entre los cupones de acero en un molde de manera que se obtiene una capa de adhesivo de 0,007-0,010" x 1" x 1" (0,178-0,254 x 25,4 x 25,4 mm) o de 0,007-0,010" x 0,5" x 1" (0,178-0,254 x 12,7 x 25,4 mm). Las muestras se someten al ensayo de fuerza cortante quince minutos (solape de 1", 25,4 mm) y 24 horas (solape de 0,5", 12,7 mm) después de haberlas montado en un aparato Instron, con unas velocidades de separación de 0,5" (12,7 mm)/minuto (ASTM D-1876-61T) y 0,05 (1,27 mm)/minuto, respectivamente. Las resistencias al esfuerzo cortante con solape se registraron como promedio de 4 muestras y sus valores se dan a continuación:

10

15

20

25

1

Edad de la
unión

Resistencia al esfuerzo
cortante con solape

15 minutos

200 psi (14,1 kg/cm²)

24 horas

2500 psi (171,8 kg/cm²)

5

EJEMPLOS 2-8

Se preparan unas soluciones poliméricas como en el Ejemplo 1, disolviendo las cantidades de polímeros indicadas en la siguiente tabla en una mezcla de monómeros acrílicos. Además del polímero, las soluciones contienen 10 % en peso de ácido metacrílico glacial, 1 % en peso de dimetacrilato de etilenglicol y el resto es metacrilato de metilo. A una parte de cada solución polimérica se añaden 0,5 partes por ciento de hidroperóxido de cumeno (calculado sobre la solución total) y el número indicado de milimoles de cloruro de metanosulfonilo por cada 100 g de polímero.

10

15

Se preparan unas muestras para esfuerzo cortante con solape en la forma descrita en el Ejemplo 1, con un solape de 0,5" (12,7 mm) de los cupones metálicos de 1" (25,4 mm) de anchura. Las resistencias al esfuerzo cortante con solape se registran como promedio de 4 muestras después de 24 horas y se encuentran dadas a continuación.

20

25

Ej.	Polímero	Milímetros de cloruro de metanosulfonilo/100 gr. de polímero	Resistencia al esfuerzo cortante con solape a las 24 horas, psi. (kg/cm ²)	Viscosidad Brookfield de la solución: husillo n° 4, 12 rpm (centipoises)
2	45 % en peso de un fluorocloroformo comercial que contiene 60 % en peso de unidades fluoruro de vinilideno y 40 % en peso de unidades hexafluoropropileno y tiene una viscosidad Mooney media de 35	25,2	3820 (268,6)	29.300
3	20 % en peso de policloropreno comercial de calidad adhesiva, recristalización rápida, con una viscosidad Mooney de 81-95	80,4	1420 (99,8)	22.450
4	20 % en peso del polímero del Ejemplo 3 y 3 % en peso de una resina epoxi de bisfenol A comercial	80,4	2790 (196,2)	38.000
5	25 % en peso de un policloropreno comercial de viscosidad media y cristalización rápida, con una viscosidad Mooney de 45-54 y 3 % en peso de la resina epoxi de bisfenol A del Ejemplo 4	59,1	3340 (234,8)	32.500
6	15 % en peso de un elastómero comercial de di-isocianato/poliálquilen-6ter-glicol con una viscosidad Mooney media de 60	116,0	2070 (145,5)	16.100
7	30 % en peso de un copolímero alternante de metacrilato de metilo/cloropreno con una temperatura de transición vítrea de -25°C. Polímero preparado a 40°C	48,0	3080 (216,6)	100.000 (estimado)
8	Ninguno	20,2(1)	90(2) (6,3)	Estimada en menos de 5

(1) Milímetros de cloruro de metanosulfonilo/100 gr. de monómeros acrílicos
 (2) Muestras para esfuerzo cortante con solape sujetas con dos clips de papel de 3/4" (19 mm). Espesor de la capa de unión: 0,001-0,002" (0,0254-0,0518 mm).

1

5

10

15

20

Ej.	Polímero	Milimoles de cloruro de metanosulfonilo/100 g. de polímero	Resistencia a la tracción psi
2	45 % en peso de un fluorelastómero comercial que contiene 60 % en peso de unidades fluoruro de vinilideno y 40 % en peso de unidades hexafluorpropileno y tiene una viscosidad Mooney media de 35	25,2	3820
3	20 % en peso de policloropreno comercial de calidad adhesiva, recristalización rápida, con una viscosidad Mooney de 81-95	80,4	1420
4	20 % en peso del polímero del Ejemplo 3 y 3 % en peso de una resina epoxi de bisfenol A comercial	80,4	2790
5	25 % en peso de un policloropreno comercial de viscosidad media y cristalización rápida, con una viscosidad Mooney de 45-54 y 3 % en peso de la resina epoxi de bisfenol A del Ejemplo 4	59,1	3340
6	15 % en peso de un elastómero comercial de di-isocianato/polialquilen-éter-glicol con una viscosidad Mooney media de 60	116,0	2070
7	30 % en peso de un copolímero alternante de metacrilato de metilo/cloropreno con una temperatura de transición vítrea de -25°C . Polímero preparado a 40°C	48,0	3080
8	Ninguno.	20,2 ⁽¹⁾	90

- (1) Milimoles de cloruro de metanosulfonilo/100 g de monómeros acrílicos
 (2) Muestras para esfuerzo cortante con solape sujetas con dos clips de la capa de unión: 0,001-0,002" (0,0254-0,0518 mm).

25

	Milimoles de cloruro de metanosulfonilo/100 g. de polímero	Resistencia al esfuerzo cortante con solape a las 24 horas, psi (kg/cm ²)	Viscosidad Brookfield de la solución: husillo nº 4, 12 rpm (centipoises)
stómero comercial de peso de uni-ano y 40 % en propileno y ay media de 35	25,2	3820 (268,6)	29.300
no comercial de alización rápida de 81-95	80,4	1420 (99,8)	22.450
el Ejemplo 3 y epoxi de bis-	80,4	2790 (196,2)	38.000
opreno comercial alización rápida de 45-54 y epoxi de bisfe-	59,1	3340 (234,8)	32.500
ro comercial de n-éster-glicol media de 60	116,0	2070 (145,5)	16.100
ro alternante de propreno con una temperatura de -25°C. Poli	48,0	3080 (216,6)	100.000 (estimado)
	20,2 ⁽¹⁾	90 ⁽²⁾ (6,3)	Estimada en menos de 5

anosulfonilo/100 g de monómeros acrílicos
ante con solape sujetas con dos clips de papel de 3/4" (19 mm). Espesor
0,002" (0,0254-0,0518 mm).

EJEMPLOS 9-15

Se preparan unas soluciones de polímero por el método del Ejemplo 1, a excepción de que, como se indica en la tabla que sigue, no siempre se incluye el dimetacrilato de etilenglicol y varían las concentraciones del monómero acrílico. Las composiciones adhesivas se encuentran a continuación (en porcentaje en peso).

Ejemplo	9	10	11	12	13	14	15
10 Poliéster de bisfenol A/ácido fumárico ^x	53,7	-	-	-	-	-	-
Copolímero de estireno/acrilato de butilo	-	50	-	-	-	-	-
15 Polímero de cloruro de vinilo (83%)/acetato de vinilo (16%)/ácido dibásico (1%) con una viscosidad Brookfield de 20 centipoises, medida a una concentración del 20 % en peso en metil-etil-cetona	-	-	32	-	-	-	-
Copolímero de acrilato de etilo (13%)/metacrilato de metilo (87%) con una viscosidad inherente de 0,45, medida en cloroformo a 25°C	-	-	-	35	-	-	-
El polímero de cloropreno del Ej. 5	-	-	-	-	25	-	-
20 Poliestireno ^{xx}	-	-	-	-	-	30	-
El polímero de cloropreno del Ej. 3	-	-	-	-	-	-	20
La resina de bisfenol del Ej. 4	-	-	-	-	3	-	3
Metacrilato de metilo	40,5	42,5	60,5	54	61	59	66
Acido metacrílico	5,8	7,5	7,5	10	10	10	10
25 Dimetacrilato de etilenglicol	-	-	-	1	1	1	1

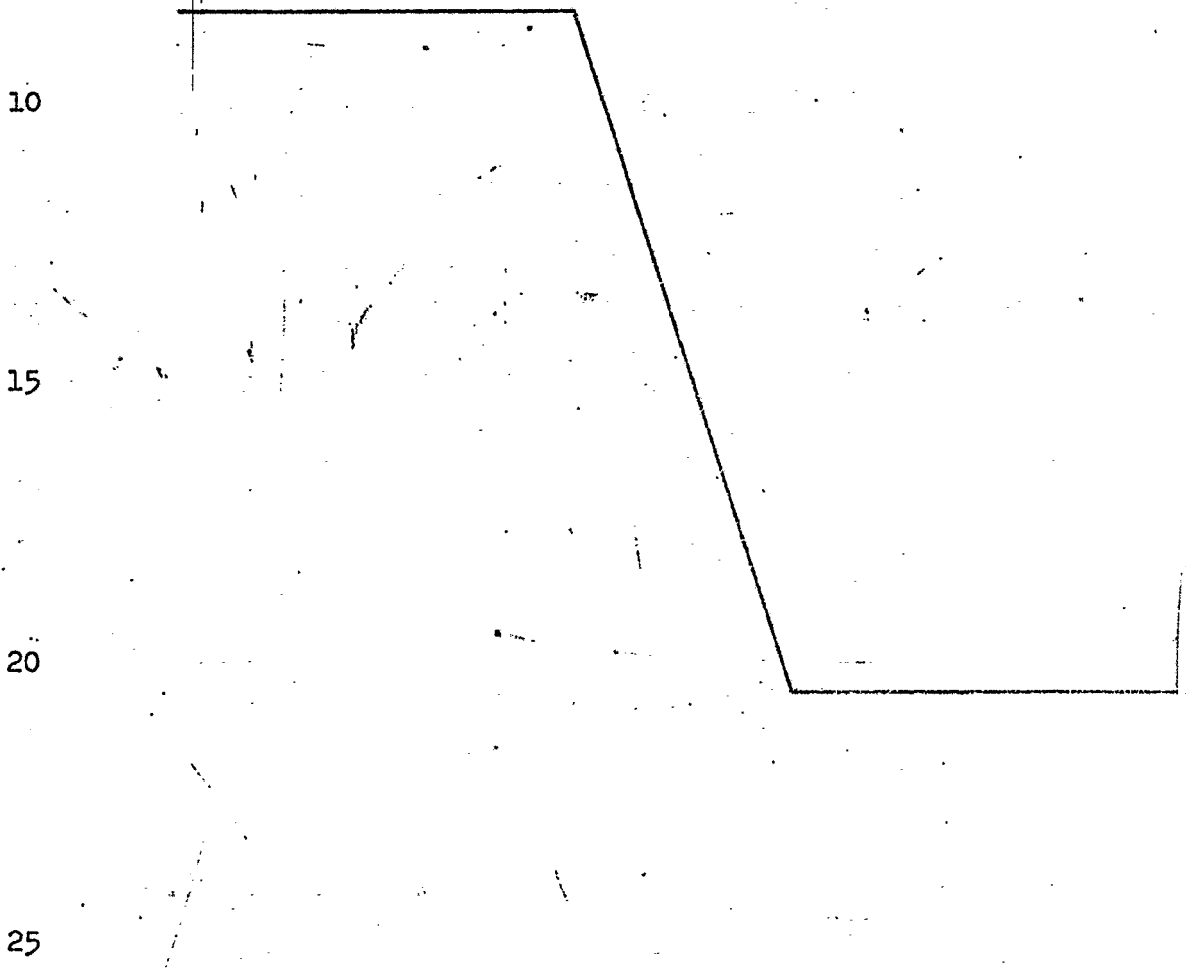
1 x El polímero tiene una viscosidad Brookfield de 475 centi-
poises en una mezcla 50/50 en peso en estireno a 25°C

5 xx Un poliestireno cristalino comercial con un índice de flui-
dez de 1,7-11,2 a 190°C.

10 Las soluciones adhesivas se prepararon por adición a
una parte de cada solución de polímero de 1,0 o 0,5 partes por
ciento (calculado sobre la solución total) de hidróperóxido de
cumeno y el número indicado de milimoles de cloruro de metano-
sulfonilo o de cloruro de difenil-éter-4,4'-disulfonilo por ca-
da 100 g de polímero.

15 Las muestras para determinar la resistencia al esfuer-
zo cortante con solape se prepararon aplicando una delgada pe-
lícula del producto de condensación de butiraldehído-amina a
las tiras metálicas. La solución adhesiva fué aplicada entre
20 las tiras que después se mantuvieron firmemente unidas mediante
dos clips de papel de 3/4" (19 mm) con objeto de formar un sola-
pe de 1" (25,4 mm). Se obtuvo un espesor de la capa de unión de
0,001-0,003" (0,0254-0,0762 mm). Las resistencias a la fuerza
cortante con solape se registraron entre 2 y 30 minutos des-
pués de montar las muestras en un aparato Instron. Se realiza-
ron uniones de 2 y 3 minutos y se sujetaron con un clip directa-
mente en el aparato Instron. Las uniones de 10, 15 y 30 minutos
se sujetaron con un clip fuera del Instron. En los Ejemplos 9
25 a 11 se utilizó como acelerante un producto de condensación co-

1 mercial de butiraldehido y anilina (vendido por Du Pont como
 "Accelerator" 808) como imprimación mientras que en los Ejem-
 plos 12 a 15 se empleó el mismo acelerante que en el Ejemplo 1.
 La siguiente tabla contiene las resistencias al esfuerzo cor-
5 tante con solape que indican un rápido desarrollo de la fuerza
 adhesiva.



Ej.	Hidróperóxido de cumeno	Milímetros de cloruro de sulfonilo/100 g de polímero	Edad de la unión (minutos)	Resistencia al esfuerzo cortante con solapa, psi (kg/cm ²)	Viscosidad Brookfield de la solución: husillo nº 4, 12 rpm (en centipoises)
9	1,0 partes por cien	16,3 cloruro de difenil-éter-4,4'-disulfonilo	2	1225 (86,1)	840*
10	1,0	17,1 "	2	650 (45,7)	28900
11	1,0	26,8 "	3	720 (50,6)	15250
12	0,5	38,1 cloruro de metanosulfonilo	10	2600 (182,8)	2420**
13	0,5	59,2 "	15	510 (35,9)	32500
14	0,5	48,0 "	30	1470 (103,3)	5000
15	0,5	80,4 "	30	840 (59,1)	22450

* Husillo nº 2

** Husillo nº 3

1

Ej.	Hidroperóxido de cumeno	Milimoles de cloruro de sulfonilo/100 g de polímero	Edad de la unión (minutos)
9	1,0 partes por cien	16,3 cloruro de difenil-éter-4,4'-disulfonilo	2
10	1,0	17,1 "	2
11	1,0	26,8 "	3
12	0,5	38,1 cloruro de metanosulfonilo	10
13	0,5	59,2 "	15
14	0,5	48,0 "	30
15	0,5	80,4 "	30

5

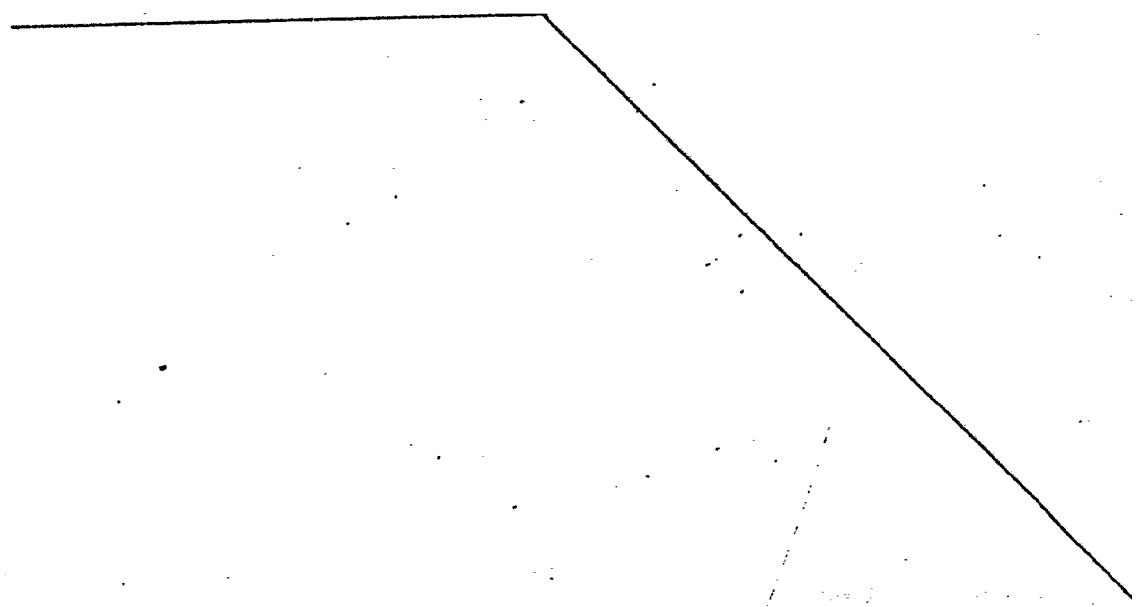
10

* Husillo nº 2
 ** Husillo nº 3

15

20

25



<u>Cloruro de sulfonilo/100 g polímero</u>	<u>Edad de la unión (minutos)</u>	<u>Resistencia al esfuerzo cortante con sola pe, psi (kg/cm²)</u>	<u>Viscosidad Brookfield de la solución: husillo nº 4, 12 rpm (en centipoises)</u>
de difenil-éter-4,4'-disul	2	1225 (86,1)	840 ^k
"	2	650 (45,7)	28900
"	3	720 (50,6)	15250
de metanosulfonilo	10	2600 (182,8)	2420 ^{kk}
"	15	510 (35,9)	32500
"	30	1470 (103,3)	5000
"	30	840 (59,1)	22450

EJEMPLOS 16-20

1
Se prepararon unas soluciones de adhesivo por adición de 0,5 partes por ciento de hidroperóxido de cumeno y 80,4 milimoles de varios cloruros de sulfonilo monoméricos por cada
5 100g de polímero a la solución polimérica del Ejemplo 1.

Se prepararon unas muestras para medir la resistencia al esfuerzo cortante con solape en la forma descrita en el Ejemplo 1, con un solape de 0,5" (12,7 mm) de las tiras metálicas de 1" (25,4 mm) de anchura, a excepción de que se empleó
10 con todas las muestras el producto de Du Pont "Accelerator" 808. Las resistencias al esfuerzo cortante con solape se registraron al cabo de 24 o 48 horas después del montaje, como promedio de cuatro muestras.

15	<u>Ej.</u>	<u>Milimoles de cloruro de sulfonilo/100 g de polímero</u>	<u>Edad de la unión (horas)</u>	<u>R. esfuerzo cortante con solape, psi (kg/cm²)</u>
	16	80,4 cloruro de tridecano-sulfonilo	24	3120 (219,4)
	17	80,4 cloruro de metanosulfonilo	48	3410 (239,7)
	18	80,4 cloruro de butanosulfonilo	24	3710 (260,8)
20	19	80,4 cloruro de 2-naftalensulfonilo	48	890 (62,6)
	20	80,4 cloruro de p-toluensulfonilo	24	2540 (178,6)

Estos ejemplos ilustran algunos de los diversos cloruros de sulfonilo que pueden ser utilizados en esta invención.
25

EJEMPLO 21

1
5
10
Siguiendo el método del Ejemplo 1, se preparó una solución polimérica conteniendo 30 % en peso de un copolímero de bloque comercial de estireno-butadieno con una viscosidad de 19 centipoises en tolueno a 23°C a una concentración del 5 %, 75 centipoises a una concentración del 10 %, 300 centipoises a una concentración del 15 %, 1050 centipoises a una concentración del 20 % y 4485 centipoises a una concentración del 25 % en peso; 62,5 % en peso de metacrilato de metilo y 7,5 % en peso de ácido metacrílico. La solución tiene una viscosidad Brookfield de 63.500 empleando un husillo nº 4 a 6 rpm.

15
Se prepararon unas soluciones de adhesivo por adición de 1,0 partes por ciento de hidroperóxido de cumeno y diversas cantidades de cloruro de p-toluensulfonilo a porciones de la solución polimérica.

20
25
Se prepararon unas muestras para determinar la resistencia al esfuerzo cortante con solape por el método del Ejemplo 1. Se empleó "Accelerator" 808 para imprimir unos cupones metálicos que después se montaron con un solape de 1" (25,4 mm). Las resistencias al esfuerzo cortante con solape se registraron al cabo de 15 minutos.

1	<u>Milimoles de cloruro de p-toluensulfoni- lo/100 g de polímero</u>	<u>Resistencia al es- fuerzo cortante con solape a los 15 mi- nutos, psi (kg/cm²)</u>
	0	50 (3,5)
	2,4	250 (17,6)
5	23,8	320 (22,5)
	119,0	120 (8,4)
	286,0	0 (0)

10

Este ejemplo ilustra la existencia de una concentración óptima de cloruro de sulfonilo para el desarrollo de la fuerza adhesiva de cada adhesivo polimérico.

EJEMPLOS 22-24

15

Se prepara una solución de 35 % en peso de copolímero de metacrilato de n-butilo (50 %)/metacrilato de isobutilo (50 %), por el procedimiento de los Ejemplos 2 a 8. El polímero tiene una viscosidad inherente de 0,61 cuando se mide en cloroformo a 25°C. La solución polimérica tiene una viscosidad Brookfield de 1180 empleando un husillo nº 3 y 12 rpm.

20

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos cuando la solución polimérica anterior se utiliza sola o con diversas concentraciones de hidroperóxido de cumeno (partes por 100 partes de solución total) y/o cloruro de metanosulfonilo (milimoles/100 g de polímero). La siguiente tabla también muestra los resultados obtenidos cuando se ensaya la solución polimérica del Ejemplo 1 y cuando se ensaya la solución poli-

25

1

mérica del Ejemplo 5.

5

Las muestras para el ensayo de resistencia al esfuerzo cortante con solape se prepararon y ensayaron por los procedimientos del Ejemplo 1, a excepción de que, en el caso del adhesivo de 35 % en peso de copolímero de metacrilato de n-butilo/metacrilato de isobutilo, los cupones metálicos se unieron entre sí con un clip fuera del Instron, como en los Ejemplos 12 a 15, formando una capa de adhesivo de 0,001-0,003" (0,0254-0,0762 mm).

10

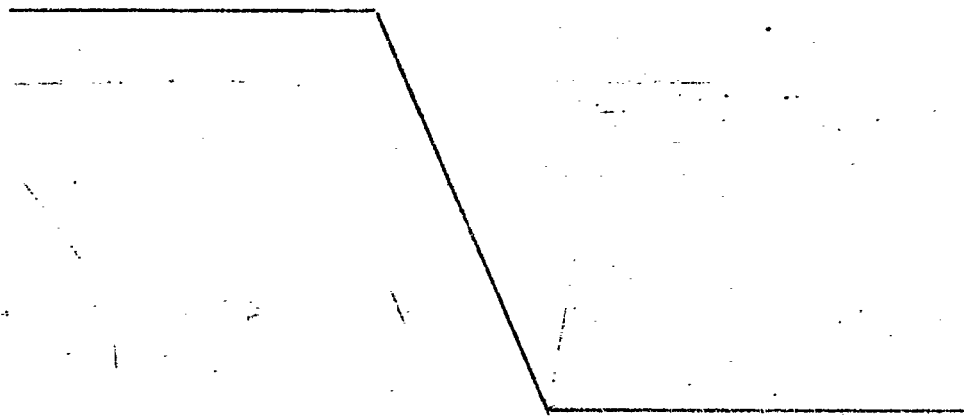
La tabla muestra las resistencias al esfuerzo cortante con solape cuando se miden al cabo de 5 a 30 minutos y 24 horas después del montaje.

15

La tabla ilustra la mejora obtenida en la resistencia al esfuerzo cortante con solape a la ruptura y en la velocidad de desarrollo de la unión por adición de cloruro de metanosulfonilo a los adhesivos que contienen hidroperóxido de cumeno.

20

25



Ej.	Polímero	Hidroperóxido de cumero (partes por ciento)	Milmoles de cloruro de metano sulfonilo/100 g de polímero	Esfuerzo cortante con solape psi (kg/cm ²) Minutos 24 horas
22	35 % en peso de copolímero de metacrilato de n-butilo/metacrilato de isobutilo	0 0,5 0 0,5	0 0 38,2 38,2	10/7(0,49) 260(18,3) 10/11(0,77) 630(44,3) 10/97(6,82) 1810(127,3) 5/215(15,1) 3590(252,4)
23	20 % en peso de poli(acrilato de etilo) del Ejemplo 1	0 0,5 0 0,5	0 0 82,0 82,0	30/0 (0) no ensayada 30/128(9,0) no ensayada 30/0 (0) no ensayada 15/200(4,1) 2500 (175,8)
24	25 % en peso de policloropreno más la resina epoxi de bis fenol A del Ejemplo 5	0 0,5 0 0,5	0 0 58,7 58,7	30/0 (0) 76(5,3) 30/230(16,2) 1030 (7,2) 30/0 (0) 0 (0) 30/250(8,8) 3340 (234,8)

1

5

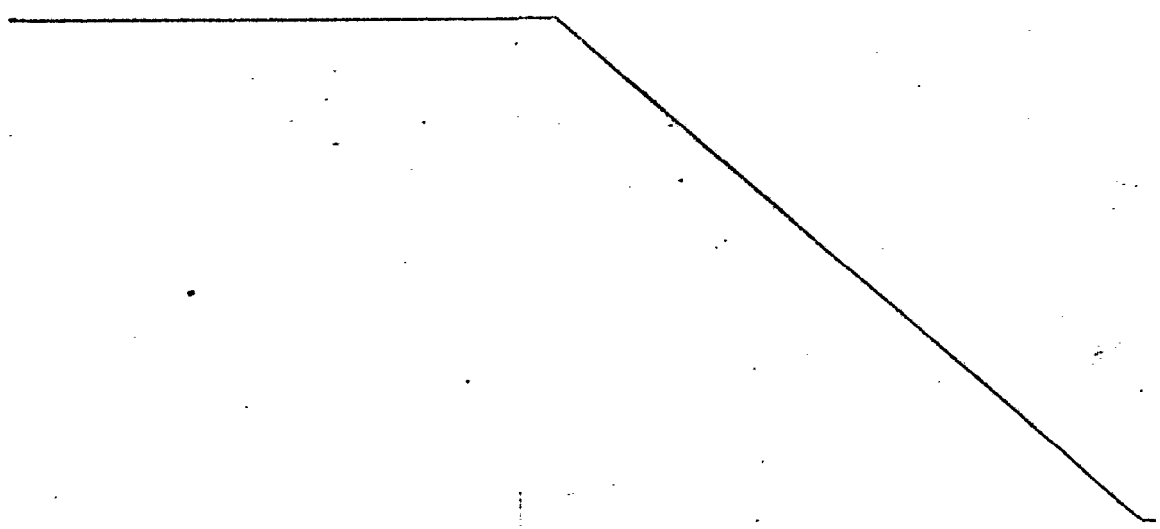
10

15

20

25

Ej.	Polímero	Hidroperóxido de cumeno (partes por ciento)	Milimoles de cloruro sulfonilo/100 g de
22	35 % en peso de copolímero de metacrilato de n-butilo/	0	0
	metacrilato de isobutilo	0,5	0
		0	38,2
		0,5	38,2
23	20 % en peso de poli(acrilato de etilo) del Ejemplo 1	0	0
		0,5	0
		0	82,0
		0,5	82,0
24	25 % en peso de policloropreno más la resina epoxi de bisfenol A del Ejemplo 5	0	0
		0,5	0
		0	58,7
		0,5	58,7



Hidropéroxido de caumeno (partes por ciento)	Milimoles de cloruro de metano sulfonilo/100 g de polímero	Esfuerzo cortante con solape psi (kg/cm ²)	
		Minutos	24 horas
0	0	10/7(0,49)	260(18,3)
0,5	0	10/11(0,77)	630(44,3)
0	38,2	10/97(6,82)	1810(127,3)
0,5	38,2	5/215(15,1)	3590(252,4)
0	0	30/0 (0)	no ensayada
0,5	0	30/128(9,0)	no ensayada
0	82,0	30/0 (0)	no ensayada
0,5	82,0	15/200(14,1)	2500 (175,8)
0	0	30/0 (0)	76(5,3)
0,5	0	30/230(16,2)	1030 (7,2)
0	58,7	30/0 (0)	0 (0)
0,5	58,7	30/250(8,8)	3340 (234,8)

1 EJEMPLO 25

5 Se prepara un adhesivo agregando 0,5 partes por ciento de hidroperóxido de cumeno y 61,5 milimoles de cloruro de metanosulfonilo por cada 100 g de polímero a una solución polimérica constituida por 19,5 % en peso de un policloropreno de calidad adhesiva, de cristalización muy rápida (con una viscosidad Mooney de 75-90 a 100°C), 2,8 % en peso de una resina epoxi de bisfenol A descrita en el Ejemplo 4, 67,3 % en peso de metacrilato de n-butilo, 9,5 % en peso de ácido metacrílico y 0,9 % en peso de dimetacrilato de etilenglicol. La solución polimérica tiene una viscosidad Brookfield de 23.800, medida con un husillo nº 4 a 12 rpm.

10 Las muestras para determinar la resistencia al esfuerzo cortante con solape se preparan por el método del Ejemplo 1.

15.

<u>Edad de la unión</u>	<u>Resistencia al esfuerzo cortante con solape, psi (kg/cm²)</u>
60 minutos	885 (62,2)
24 horas	1600 (112,5)

20 EJEMPLO 26

25 Por el método del Ejemplo 1, se prepara una solución de 5 % en peso de polietileno clorosulfonado, 20 % en peso de policloropreno (vendido como Neoprene W por Du Pont), 64 % en peso de metacrilato de metilo, 10 % en peso de ácido metacrílico y 1 % en peso de dimetacrilato de etilenglicol. El polietileno clorosulfonado, preparado a partir de

1 polietileno ramificado con un índice de fluidez de 100, con-
tiene 43 % en peso de cloro y 1,1 % en peso de azufre y tie-
ne una viscosidad Mooney de 30. La solución contiene 8,5 mi-
5 limoles de grupos cloruro de sulfonilo por 100 g de policlo-
ropreno. La solución tiene una viscosidad Brookfield de
14.000 cps (husillo nº 4, 12 rpm). Se prepara un adhesivo
por adición de 0,5 partes por ciento de hidroperóxido de cu-
meno a la solución. Las muestras para determinar la resisten-
cia al esfuerzo cortante con solape se preparan por el pro-
10 cedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que el acelerante
empleado es el producto de condensación de butiraldehído-ani-
lina indicado en los Ejemplos 9 a 11.

	<u>Edad de la unión</u>	<u>Resistencia al esfuer- zo cortante con solape, psi (kg/cm²)</u>
15	72 horas	3210 (225,7)

EJEMPLO 27

A una solución que contiene (1) 25 % en peso de policlo-
ropreno (vendido como Neoprene W), (2) 61 % en peso de meta-
acrilato de metilo, (3) 10 % en peso de ácido metacrílico,
20 (4) 3 % en peso de una resina epoxi de bisfenol A comercial
y (5) 1 % en peso de dimetacrilato de etileno, se añaden
56 milimoles de cloruro de metanosulfonilo por cada 100 g
de policloropreno en la solución y 0,5 partes de hidroperó-
xido de cumeno por cada 100 partes de la solución.

25 La mezcla anterior se emplea para unir dos juegos diferen

1 tes (2 tiras por cada juego) de tiras de acero laminado en
frío. Un juego de tiras se cubre con "Accelerator" 808 de
Du Pont, de manera que sobre las dos superficies que han
de ser unidas se forme un revestimiento con un espesor de
5 0,0001-0,0002" (0,00254-0,00508 mm). El otro juego de tiras
no se recubre.

Después se aplica la solución a ambos juegos de ti-
ras y las superficies de cada juego se unen de manera que
la línea de unión tenga un espesor aproximado de 0,002-0,004
10 (0,0508-0,1016 mm). La solución llena el hueco entre las su-
perficie. El juego de tiras que no ha sido tratado con el
acelerante presenta un tiempo de sujeción (es decir, el tien-
po transcurrido desde el montaje hasta que las tiras pueden
ser manejadas sin que la muestra se separe) superior a 30
15 minutos y una resistencia a la ruptura al cabo de 20 horas
de 1770 psi (124,4 kg/cm²), mientras que el juego de tiras
que ha sido tratado con el acelerante tiene un tiempo de su-
jeción de 11,5 a 12 minutos y una resistencia a la ruptura
al cabo de 20 horas de 2330 psi (163,8 kg/cm²).

20 Habiendo descrito la invención, se considera como
una novedad y, por lo tanto, reclamamos como de nuestra pro-
piedad lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1.- Un procedimiento para la preparación de una compo-
sición adhesiva con una viscosidad de Brookfield que oscila

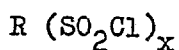
1 entre 1.000 y 1.000,000 centipoise, que comprende las etapas
de a) formar una solución de por lo menos un polímero, y un
 cloruro de sulfonilo orgánico con hasta 20 átomos de carbono
 o un polímero clorosulfonado en por lo menos un monómero acrí-
5 lico o metacrílico polimerizable, estando dicho polímero en
 la solución en una cantidad de 10 a 75 % en peso de la solu-
 ción, dicha solución contiene alrededor de 3 a 160 moles de
 grupos cloruro de sulfonilo por cada 100 g. de polímero, y
 b) combinar con dicha solución un catalizador de la polimeri-
10 zación por radicales libres y un acelerador.

 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, carac-
 terizado porque el catalizador es un peróxido orgánico, o un
 hidroperóxido orgánico, o un perester orgánico y el acelerador
 es un producto de condensación de amina-aldehído.

15 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, carac-
 terizado porque el catalizador de radical libre está presente
 en una cantidad de hasta alrededor del 15 % en peso del adhe-
 sivo.

20 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, carac-
 terizado porque el catalizador de radical libre es hidroperó-
 xido de cumeno.

 5.- Un procedimiento según la reivindicación 2, carac-
 terizado porque el cloruro de sulfonilo orgánico tiene la fór-
25 mula:



1 donde x es 1 a 5, y R es alquilo C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₂₀.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los polímeros están seleccionados del grupo que consiste en polímeros fluorelastoméricos, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros hidrocarbonados, copolímeros de acrilonitrilo, polímeros de éteres polialquilénicos, polímeros de cloruro de vinilo y polímeros de acetato de vinilo.

7.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION ADHESIVA.

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

15

Madrid, 4 junio 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



20

25

