

S/Ref.: 26276

N/Ref.: O.G. 30.441/AV

441535

PATENTE DE INVENCION

Int. Coak 3/10; Coa II 3/14;
Coa D 5/34; Coa D 3/80.

-3 DIC. 1976

CONCEDIDA

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MASILLAS DE SELLADO, ADHE
RENCIA, EMPLASTECIDO Y ENCOLADO".

Solicitante: La Compañia alemana: OMITECHNIC GmbH CHEMIS
CHE VERBINDUNGSTECHNIK, con domicilio en Trieb
trasse 9 - 8 MUNCHEN 50 (Alemania Federal).

Inventores: D. Robert Erlmeier, aleman, y
D. Rudolf Hinterwaldner, aleman.

POOR
QUALITY

El invento tiene por objeto masillas líquidas para aplicaciones de sellado, adherencia, emplastado y encolado y procedimientos para la fabricación de estas masillas. Para simplificar se denominan en lo que sigue estas masillas como productos de sellado.

5.

Desde hace algún tiempo alcanzaron especial importancia los productos de sellado, que se basan total o parcialmente en ésteres acrílicos y en sus derivados, tales como ésteres del ácido metacrílico de alcoholes mono y polivalentes, fenoles, aminosalcoholes, etc. Estos ésteres se utilizan sobre todo para productos de sellado anaerobios. Bajo ellos se entiendan compuestos polimerizables, inhibidos por oxígeno, que curan en ausencia de oxígeno.

10.

La fabricación de los ésteres se realiza por esterificación de ácido acrílico y de ácido metacrílico con los correspondientes compuestos hidroxilo. Después de agregar catalizadores apropiados se produce un curado. Cuando se agregan, por ejemplo, hidroperóxidos a la fabricación de productos de sellado anaerobios, las masillas se polimerizan generalmente en ausencia de aire en unas horas.

15.

20.

Sin embargo, la técnica exige con frecuencia tiempos de curado más pequeños, que se puedan obtener con la adición de aceleradores, como por ejemplo compuestos de amonio cuaternarios, fosfitos orgánicos, ácido ascórbico, sulfamidas y aminas alifáticas o aromáticas. Estos aceleradores poseen, sin embargo, el inconveniente de que, por un lado, reducen la resistencia a cizallamiento, así como la resistencia a disolventes y a temperatura, mientras que, por otro, poseen una acción perturbadora en los pegamentos curados, ya que se trata de sustancias de bajo peso molecu

25.

30.

lar. También se intentó soslayar estos inconvenientes con la utilización de mezclas que, por una parte, contienen ésteres usuales del ácido acrílico y, por otro, determinados ésteres de aminoalcoholes polivalentes, con nitrógeno terciario, al mismo tiempo, que los ésteres contienen varios ésteres del ácido acrílico en forma de éster. El procedimiento de fabricación de estos ésteres que contienen nitrógeno terciario son, sin embargo, poco apropiados para la producción a escala técnica. Además, estos compuestos conocidos son poco satisfactorios en diversos aspectos, por ejemplo en la posibilidad de controlar sus propiedades.

El objeto del presente invento es la creación de una nueva clase de ésteres del ácido acrílico, que puedan ser utilizados como tales en calidad de productos de sellado y como componentes, por ejemplo en forma de aditivos, al mismo tiempo, que en forma monómera reúnan en una y la misma molécula funciones aceleradoras del curado, incluido el curado anaerobio, y funciones que mejoran la adherencia. Otro objeto del invento es presentar un procedimiento que permita fabricar de forma sencilla los productos de sellado y la componente activa del éster del ácido acrílico, independientemente de que se trate de compuestos nuevos o conocidos, haciendo al mismo tiempo posible el control de las propiedades de acuerdo con el fin de aplicación de cada caso.

El objeto del invento son, por lo tanto, masillas líquidas para aplicaciones de sellado, adherencia, emplasteado y encolado con un contenido en ésteres de los ácidos acrílicos con aminoalcoholes, en los que, según el invento, los ésteres poseen en la parte de alcohol un grupo OH even-

tualmente sustituido en el átomo de carbono β o γ del oxígeno de enlace del éster.

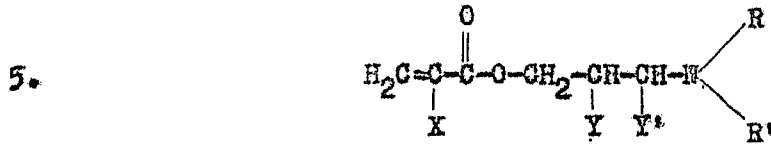
5. Los productos de sellado, según el invento, se pueden regular con facilidad y seguridad, desde el punto de vista de su viscosidad, en función de la cantidad de grupos OH libres de los ésteres. Con preferencia, no todos los grupos OH están sustituidos, sino únicamente una parte, por ejemplo el 50 a 80 % en Mol.

10. En una forma de ejecución preferida y en especial en el caso de aminoalcoholes alifáticos, se dispone el grupo amino en el átomo de carbono γ , referido al oxígeno de enlace del éster. En este caso, los ésteres contienen por lo tanto derivados del 3-aminopropanol-1, al mismo tiempo, que este alcohol puede estar sustituido, además de poseer la función oxígeno en la posición β o γ , en el átomo de nitrógeno, incluida la posibilidad de la participación del nitrógeno en un heterociclo de 5 o 6 eslabones, eventualmente en un heterociclo C_1-C_3 -alquilo-sustituido o OH-sustituido.

15. Con preferencia, el grupo amino es secundario o terciario. También puede contener varios grupos amino. Así, puede contener en calidad de parte de éster alcohólica el resto de un poliaminoalcohol, en especial el resto de una diamina, tal como etilendiamina, que en al menos un nitrógeno contiene un resto alifático, con preferencia un resto C_3 , que posea al menos dos grupos OH alcohólicos, uno de los cuales debe ser terminal. En el grupo amino, por ejemplo también en uno de los grupos amino adicionales, pueden estar dispuestos otros restos de éster de ácido acrílico con su parte de alcohol del éster al -
- 20.
- 25.
- 30.

- mismo tiempo, que los restos de éster de ácido acrílico dispuestos en los nitrógenos son con preferencia idénticos. En el caso de los restos de éster de ácido acrílico dispuestos adicionalmente se trata, por lo tanto, de restos cuya parte de alcohol del éster de átomo de carbono β ó γ hacia el -- oxígeno de puente del éster posee eventualmente un grupo -- OH sustituido.
- 5.
- En los aglomerantes, según el invento, es posible, que los grupos OH dispuestos en el átomo de carbono β ó γ hacia el oxígeno de enlace del éster estén total o parcialmente esterificados o eterificados. La esterificación se puede haber producido tanto con ácidos inorgánicos como con ácidos orgánicos, en especial con ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y derivados del ácido -- sulfúrico, ácidos carboxílicos alifáticos bajos saturados y no saturados, incluido ácido acrílico y sus derivados. --
- 10.
- Los restos de éster son en especial de naturaleza alifática, por ejemplo restos C_1-C_4 -alquilo. Con preferencia se trata de restos del éster del ácido acrílico, que se unen a través de su parte de alcohol del éster con el oxígeno de enlace del éster. La parte de alcohol del éster es en especial de naturaleza alifática, con preferencia C_3 -alquilo y posee en el átomo de carbono β ó γ , referido al oxígeno de enlace del éster, una función oxígeno alcohólica.
- 15.
- 20.
- 25.
- Cuando se habla aquí de ácido acrílico o de ésteres del ácido acrílico, se abarcan también los derivados de ácido α -sustituidos, en especial los derivados α - C_1-C_4 -alquilo, tales como los derivados del ácido metacrílico, los derivados α -halógeno, tales como los derivados α -fluor y --
- 30.
- α -cloro, los derivados α -hidróxido y análogos.

Los productos de sellado, según el invento, con-
tienen en una forma de ejecución preferida compuestos con
fórmula general



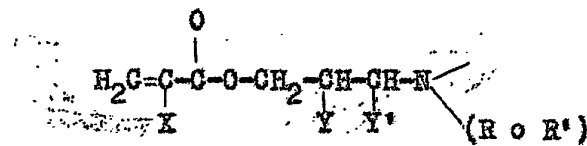
en la que:

X = H, F, Cl, OH, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, —
uno de los restos Y o Y' = OH, o $-(\text{O}-\text{CHY}'-\text{CHY}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CX}=\text{CH}_2)$

10. mientras que el otro resto es hidrógeno y:

R, R' = H, C₁-C₈-alquilo, incluidos C₂-C₈-alquenilo y-alquí-
nilo, arilo, alcarilo, aralquilo, cada uno hasta —
con 8 átomos de C en el grupo alquilo, cicloalquilo
y/o $-(\text{O}-\text{CHY}'-\text{CHY}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CX}=\text{CH}_2)$,

15. o en la que R y R' son grupos metileno, pudiendo formar —
junto con el nitrógeno un heterociclo de 5 o 6 eslabones o
siendo uno de los restos R o R' un resto alifático, aromá-
tico, aralifático o alcaromático di o trivalente, con res-
tes alifáticos hasta de 8 átomos de carbono, cuya segunda
20. y tercera valencia se sustituyen con un resto de fórmula:



25. en la que X, Y, Y', R y R' tienen el significado indicado
más arriba.

El curado de los productos de sellado, según el
invento, se puede producir y acelerar térmicamente y/o con
catalizadores que forman radicales. Estos pueden estar con-
tenidos en los productos, según el invento, en cantidades
30. hasta del 10% en peso, con preferencia en cantidades com-

- prendidas entre el 0,1 y el 3% en peso, ya que con concentraciones de catalizador superiores al 3% en peso se observa en general una disminución de la resistencia. Como catalizadores se pueden utilizar los conocidos, alquilhidroperóxidos, perésteres, dialquilperóxidos, cetonperóxidos, acilperóxidos, como por ejemplo hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de diisopropilbenceno, peróxido de t-hidroxi-t-hidroperoxi-dicicloexilo, peróxido de benzoino, pervenzoato de butilo terciario, peroctoato de butilo terciario, hidroperóxido de metiletilcetona, compuestos de nitrógeno que forman radicales, como por ejemplo nitrilo del ácido azo-iso-butírico o derivados de hidracina que forman radicales.
15. Los productos de sellado según el invento pueden contener uno al lado del otro diferentes catalizadores que forman radicales, al mismo tiempo, que, según una forma de ejecución preferida, estas mezclas de catalizadores deben ser tales, que el curado se desarrolle con temperatura normal con mayor lentitud y con temperaturas altas con mayor rapidez que en el caso de utilizar un sólo catalizador. Como catalizadores, que en presencia de un catalizador activo a temperatura normal aceleran, por ejemplo el curado anaerobio, con temperaturas más altas, se necesitan compuestos en los que exista un equilibrio dependiente de la temperatura muy marcado entre la forma radical y la no radical, como sucede por ejemplo en los sistemas oxafeniletano/trifenilmatilo, tetrafenilhidracina/difenilnitrógeno o tetraanisilhidracina/dianisilnitrógeno.
30. Para ello se pueden utilizar también diferentes

alquil o acilperóxidos o mono y diperóxidos silicoorgánicos, como por ejemplo di-(tert.-butil-peroxi)-difenilsilano, di-(tert.-butil-peroxi)-dimetilsilano o di-(tert.-butil-peroxi)-dietsililano.

5. Los productos de sellado, según el invento, y los monómeros etilénicos no saturados curan a veces, a consecuencia de la concentración relativamente elevada en grupos etilénicos no saturados, en el transcurso del tiempo sin la adición de catalizadores que forman radicales. Para evitar una reacción secundaria de polimerización de vinilo durante la fabricación y para obtener una suficiente estabilidad de almacenamiento, pueden estar contenidos tanto durante la síntesis como en el producto final inhibidores de la polimerización de vinilo y estabilizadores. Como inhibidores y estabilizadores se pueden utilizar en este caso los conocidos compuestos que inhiben la polimerización de vinilo radical, como hidroquinonas y quinonas. A causa de la posible interacción entre las hidroquinonas y los componentes de reacción utilizados en la fabricación (amida, epóxido) resulta conveniente emplear las hidroquinonas en combinación con quinona o únicamente quinonas, como por ejemplo - hidroquinona/p-benzoquinona, alquilhidroquinonas, toluquinona, telu hidroquinona, 1,4-naftoquinona, antraquinona, 2-naftoquinona, 3-naftoquinona, 2,5-dimetoxi-1,4-benzoquinona, 2-metoxi-1,4-naftoquinona, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, así como cloranilo. La cantidad de estabilizadores debe ser inferior al 1% en peso y con preferencia debe oscilar entre 0,02 y 0,1% en peso.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. A los productos, según el invento, se puede agregar además en cantidades opcionales y para modificar adicio

- nalmente sus propiedades y sus posibilidades de aplicación una serie de sustancias, como por ejemplo productos de espesamiento, plastificantes, colorantes, materiales de carga orgánicos e inorgánicos, siempre que con ello no se perjudique el curado anaerobio. También es perfectamente posible, que los productos, según el invento, contengan otros componentes activos de sellado, adherencia, encolado y emplastecido, incluso en cantidad predominante, mientras que los ésteres especiales, según el invento, sólo están contenidos en una cantidad subordinada, por ejemplo en una cantidad del 5 al 25% en peso.
- 5.
- 10.

Una ventaja especial de los productos de sellado, según el invento, reside en su fácil accesibilidad. Según el invento, para la fabricación de los aglomerantes según el invento y de los ésteres contenidos en ellos, según el invento, se procede de forma, que el estér de ácido acrílico, que posee en la parte de alcohol y al menos en el átomo de carbono β, γ , referido al oxígeno de enlace del éster un grupo epóxido, se hace reaccionar con amoniaco, con una mono o poliamina primaria y/o secundaria y esterificando o eterificando en forma en si conocida total o parcialmente los grupos OH formados.

151

20.

Epóxidos en el sentido del invento son epoxiacrilatos y epoxiacrilatos sustituidos del tipo de glicidilacrilato, del glicidilmetacrilato y análogos. Estos compuestos se pueden utilizar también eventualmente, en calidad de comonomeros para la reacción de adición, junto con otros epóxido etilénicos no saturados mono o polivalentes como --- 3,4-epoxi-1-buteno, 3,4-epoxi-1-penteno, 1,2-epoxi-4-vinilciclohexano, alil-2,3-epoxipropiléter, alil-3,4-eposibutilé

25.

30.

ter, 1-metilalil-3,4-epoxiexiléter, 3-oxenil-5,6-epoxiexiléter, 2,6-octadienil-2,3,7,8-diepoxioctiléter, 5-fenil-3,4-epoxi-1-penteno, 3,4-pentadienil-2,3-dietil-3,4-epoxibutiléter, 1-metilalil-6-fenil-3,4-epoxiexiléter y/o triglicidilisocianurato.

5.

Como comonomeros para la adición y la poliadición de los epóxidos en las aminas se pueden utilizar además - epóxidos saturados mono y polivalentes, siempre que no contengan hidrógeno activo en la molécula, como óxido de alquiletileno, óxido de feniletileno, 1,3-butadiendiepóxido, 1-epoxietil-3,4-epoxiciclohexano, vinilciclohexendiepóxido, dicitlopentadiendiepóxido y poliglicidéter, que se pueden obtener por una reacción catalizada básicamente de alcoholes polivalentes con epiclorhidrina o diclorhidrina.

10.

15.

Bajo aminas en el sentido del presente invento se entiendan por ejemplo aminas alifáticas, alicíclicas, aromáticas, aralifáticas y heterocíclicas saturadas y no saturadas, mono o polivalentes, que, aparte del hidrógeno dispuesto en el nitrógeno, no deben poseer en la molécula otros - grupos con actividad protónica. En el sentido de facilitar la reacción es conveniente cuidar, que durante ella no se produzcan inhibiciones estéricas y que las aminas se utilicen en lo posible en estado líquido o disueltas en los disolventes eventualmente empleados. Bajo aminas en el sentido del presente invento se entiendan, por un lado, compuestos tales como alquilpoliaminas, por ejemplo etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminohexano, dietilentriamina, trietilantetraamina, isofozona, etc, aminas aromáticas, por ejemplo m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, difenilamina, etc, aminas que contienen tan-

20.

25.

30.

to un grupo amino primario como uno terciario en la molécula, por ejemplo N,N-dimetilaminopropilamina, N-(3-aminopropil)-piperacina o imidazolas, N-(aminosiquil)-lactamas, amidoaminas y poliaminas oligómeras y compuestos análogos conocidos como endurecedores de epóxido y, por otro, aminas sencillas, incluido amoniaco, así como eventualmente amidas ácidas, como por ejemplo dimetilacetamida. En el sentido del presente invento resultaron especialmente ventajosas las aminas primarias y secundarias no saturadas, en especial mono y dialquilaminas con un máximo de 4 átomos de carbono por grupo alquilo, preferentemente alilamina, dialilamina y metacrilamida, ya que de esta forma se introducen adicionalmente grupos radicales polimerizables.

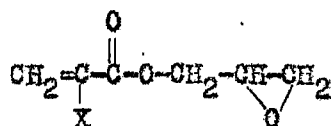
Como componente de amina se pueden utilizar también bases de Schiff, en especial productos de reacción de aldehídos aromáticos, tales como benzaldehídos, eventualmente sustituidos en el anillo, con diaminas primarias, como etilendiamina. Las bases de Schiff OH-sustituidas en posición o con relación al grupo azometina poseen un carácter de quelato manifiesto y, a consecuencia del enlace complejo de iones aceleradores de metales pesados, dan lugar a una mayor capacidad de almacenamiento, así como, a consecuencia de la posibilidad de un enlace en la valencia principal, a una adherencia mayor.

Como componente de amino también se pueden utilizar los productos de reacción de diaminas, incluida urea con isocianatos, con fórmula $O=C=N-Z$, en la que Z es un grupo alquilo o arilo bajo, así como semicarbácidas e hidrácidas ácidas. El empleo de este último compuesto en forma de sus sales de adición ácidas de ácidos fuertes, por ejemplo en

forma de hidrocloruros, tiene la ventaja de la acción catalítica sobre la descomposición del epóxido.

Según una forma de ejecución preferida se procede de tal modo, que se hace reaccionar un éster del ácido acrílico de fórmula general:

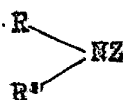
5.



en la que X = H, F, Cl, OH, C₁-C₄-alquilo,

10.

con una amina de fórmula:



15.

en la que R y R' = H, C₁-C₈-alquilo, incluido C₂-C₈-alqueno y -alquínilo, arilo, alcarilo, aralquilo, con un máximo cada uno de 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, cicloalquilo y/o $-(\text{-CHY}'-\text{CHY}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CX}-\text{CH}_2)$ y,

20.

Z = H o un resto alifático, aromático, aralifático, alaromático di o trivalente con restos alifáticos hasta de 8 átomos de carbono, cuya segunda y tercera valencia se substituyen con WRR' y/o un resto heterocíclico de 5 o 6 eslabones N y/o O y,

la componente de amina posee al menos un enlace N-H directo.

25.

La adición y la poliadición de los epóxidos no saturados y de sus comómeros saturados en aminas primarias y secundarias se desarrollan según la actividad protónica del hidrógeno de la amina, de forma exotérmica incluso en frío, como demuestran las reacciones con poliaminas de alqueno, imidazolas y N-(aminoalquil)-lactamas. En algunos casos es, sin embargo, conveniente o necesario, que la

30.

- reacción sea catalizada por catalizadores que aceleran la descomposición básica del epóxido. Para ello se pueden utilizar todos los compuestos que catalicen la descomposición básica del epóxido, siempre que sean solubles en la mezcla de reacción, que no reaccionen con los enlaces dobles etilénicos contenidos en la mezcla de reacción o la catalicen o que contengan iones metálicos o complejos metálicos que catalicen al curado radical de los compuestos y de los productos según el invento reduciendo así su estabilidad de almacenamiento. Como catalizadores para la descomposición básica de epóxidos se prestan las aminas terciarias, por ejemplo trietil-amina, N,N-dimetilamila-N,N-dimetilciclohexilamina, etc; alcoholatos, fenolatos y carbonatos alcalinos y alcalinotérreos; amida sódica, así como diferentes productos de reacción primarios de catalizadores Friedel-Crafts con epóxidos sencillos. De una forma general, se debe tener en cuenta, que el catalizador que acelera la descomposición del epóxido no merme la eficacia del inhibidor de la polimerización de vinilo acelerando con ello la polimerización de vinilo catalizada radicalmente.
5. 10. 15. 20.

- La adición y la poliadición de epóxidos no saturados y de sus comonomeros saturados en aminas pueden tener lugar tanto en sustancia como en disolventes reactivos o inertes o en mezclas de ambos. Como disolventes reactivos para la fabricación de los compuestos y de los productos según el invento se entienden todos los comonomeros para la polimerización de vinilo, que produzcan, en ellas condiciones de curado anaerobio no catalizado o catalizado radicalmente, una reacción con los productos de reacción amina/epóxido descritos, como ésteres mono y polivalentes del ácido
25. 30.

acrílico, por ejemplo metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-butilmetacrilato, iso-butilmetacrilato, n-exilmetacrilato, 2-etilexilmetacrilato, decilmetacrilato, alilmetacrilato, cicloexilmetacrilato, tetrahidrofurfurilmetacrilato, 2-hi-

5. droxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, tert.-butil-aminoetilmetacrilato, dimetil-aminoetilmetacrilato, cianoetilacrilato, cloroetilmetacrilato, di-tri- y tetraetilenglicoldimetacrilato, 1,2-propilen-glicol-dimetacrilato, polietilenglicoldimetacrilato, 1,3-butan-

10. dioldimetacrilato, 1,4-butandiol-dimetacrilato, tetraetilen-glicoldiacrilato, diglicerindiacrilato, neopentilglicoldimetacrilato, trimetilol-propan-trimetacrilato, etc.

Además, puede ser ventajosa, para la fabricación de los compuestos y de los productos según el invento, uti-

15. lizar como disolventes reactivos otros comonomeros estilénicos no saturados adicionales como por ejemplo estireno, divinilbenceno, viniltolueno, compuestos de alilo, ciclopentadieno, éster del ácido maleico, del ácido fumárico y del ácido itacónico. Esto es especialmente válido en aquellos

20. casos en los que los productos de reacción del procedimiento según el invento, se deben emplear, sin separar de los disolventes, como productos de sellado y de seguridad anaerobios, al mismo tiempo, que se deben curar finalmente con

25. temperaturas elevadas. Cuando se emplean como productos anaerobios se pueden agregar a los compuestos fabricados según el invento polímeros y prepolímeros, por ejemplo resinas acrílicas, polimerizables radicalmente solubles en ellos.

Como disolventes inactivos para el procedimiento según el invento sirven sustancias ligeramente volátiles, que no reaccionan con los componentes de la reacción ni

30.

con los productos finales, en especial hidrocarburos con un punto de ebullición bajo y éter.

5. El procedimiento se realiza haciendo reaccionar la amina en sustancia o en un disolvente reactivo o inerte o en una mezcla de disolventes reactivos e inertes, produciéndose la reacción convenientemente de tal modo, que la amina o el disolvente reactivo se mezcla en frío con el estabilizador de quinona/hidroquinona, agregando eventualmente después el reactivo que cataliza la descomposición del 10. epóxido. Esta mezcla de reacción se mezcla, convenientemente a temperaturas inferiores a 60°C, con preferencia a temperaturas entre 0 y +10°C y agitando lentamente, con el epóxido o la mezcla de epóxidos no saturado. La relación molar entre el hidrógeno de la amina y el oxígeno del epóxido puede 15. variar por ejemplo entre 1/0,5 y 1/7, pero con preferencia será 1/1. La cantidad de disolvente reactivo es convenientemente el 5 a 70% en peso del producto final. Las concentraciones de inhibidor del 0,01 a 0,1% en peso y las concentraciones de catalizador del 0,1 a 3% en peso, referidas al producto final, representan formas de ejecución preferidas. 20.

En la reacción en el disolvente inerte o en mezclas inertes de disolventes se extrae generalmente el disolvente inerte de la mezcla de reacción bajo una presión muy reducida. De esta forma también se pueden transformar 25. estos compuestos cuando se utilizan como elementos de la reacción aminas, que no son solubles en los disolventes reactivos o que no se pueden transformar en forma sólida en sustancia. Dado que el carácter hidrofobo de la mezcla de reacción disminuye a lo largo de la reacción a causa de los grupos hidroxilo que se forman, se produce, en especial 30.

cuando se trata de productos con una viscosidad elevada, - una separación de fases en la mezcla de reacción, de manera, que el disolvente inerte se puede separar de forma sencilla sin un tratamiento térmico de los productos de la reacción.

5.

La esterificación y la esterificación se pueden producir in situ o también, de forma conocida, en una fase de reacción posterior. Con preferencia, se procede, sin embargo, de tal modo, que la esterificación de al menos una parte de los grupos OH formados con un éster de ácido acrílico, que contiene al menos un grupo epóxido en la parte de alcohol, se realice con preferencia con el éster de ácido acrílico ya utilizado para la reacción de la amina y en el mismo paso del procedimiento.

10.

15.

Para la utilización como productos de sellado y de seguridad se pueden almacenar las mezclas de reacción, después de su síntesis, durante algunos días con temperaturas comprendidas entre 0 y +10°C, hasta que adquieran una viscosidad final deseada, siendo posible mezclarlos después eventualmente con los restantes componentes deseados, por ejemplo con otros ésteres de ácido acrílico. Simultáneamente o a continuación se agrega la cantidad de catalizador de polimerización necesaria, al mismo tiempo, que para la obtención de la viscosidad y de la consistencia se diluye con monómeros reactivos o se disuelven en el producto de reacción polímeros o prepolímeros reactivos.

20.

25.

En los productos de sellado y de seguridad anaerobios, según el invento, se pueden modificar la viscosidad, la consistencia, la velocidad de curado, la resistencia y la estabilidad térmica entre límites muy amplios adaptados a los requerimientos, por medio de la variación de los com

30.

- ponentes de la reacción, de los disolventes reactivos y de las resinas reactivas. Los productos, según el invento, poseen, en estado inhibido previamente acelerado, en presencia de oxígeno una estabilidad de almacenamiento de un año aproximadamente y curan en ausencia de oxígeno tanto en frío como en caliente, al mismo tiempo, que la velocidad de curado se puede adaptar a diferentes procesos de fabricación por medio de la utilización de varios catalizadores formadores de radicales.
- 5.
10. La velocidad de curado se puede acelerar además, de forma en sí conocida, por la activación de las superficies a unir con soluciones de jabones metálicos, aminas, sales metálicas y análogos. Los productos de sellado, según el invento, poseen en estado curado resistencias de varios centenares de cmkp y se prestan, por lo tanto, como productos de sellado y de seguridad.
- 15.
- Ejemplo 1:
- 0,65 Mol de decilmetaacrilato se enfrían hasta 0°C y se estabilizan con 0,01% en peso de una mezcla equimolar de hidroquinona y p-benzoquinona. A continuación se agregan a oscuras y agitando 0,5 Mol de 3-amino-2,2-dimetilbutano y esta mezcla se mezcla gota a gota con un Mol de glicidilmetaacrilato. La reacción se desarrolla con gran lentitud y se requieren varios días hasta que la mezcla de reacción de color naranja presente una viscosidad constante. La mezcla de reacción se mezcla después con un 1% en peso de hidróperóxido de cumeno y, utilizado como producto de sellado y de seguridad anaerobio sobre tornillos M10, da lugar a valores de resistencia medios con momentos de desprendimiento M_1 de 160 a 200 cmkp.
- 20.
- 25.
- 30.

Ejemplo 2:

5. 2 Mol de alilmetacrilato se enfrían hasta 0°C, se estabilizan con 0,01% en peso de toluquinona, se disuelven con 1 Mol de 1,3-diaminopropano y se mezclan gota a gota durante 4 horas, a oscuras y agitando, así como a 0°C con 8 Mol de glicidilmetacrilato. El desarrollo de la reacción se puede observar por la creciente coloración naranja. La mezcla de reacción se almacena después durante 2 días a +10°C y posee entonces una viscosidad cinemática de 150 cP aproximadamente.

10. Esta mezcla de reacción se mezcla con 0,25% en peso de peróxido de ciclohexanona y de lugar, después de 24 horas, a resistencias de 200/340 cmkp.

Ejemplo 2:

15. 1 Mol de alilmetacrilato se enfría hasta 0°C, se estabiliza con 0,05% en peso de 1,4-naftoquinona y se mezcla con 1 Mol de 1,4-diaminobutano. A continuación se agregan 2 Mol de glicidilacrilato, de tal manera, que la temperatura no rebase los +5°C. La mezcla de reacción de color naranja se almacena durante 2 días a 0°C y adquiere después de algunos días de almacenamiento a temperatura ambiente una viscosidad final de 15.000 cP aproximadamente. Después de agregar 1,0% en peso de hidróperóxido de cumeno endurece el producto según el invento, obteniendo resistencias máximas con momentos de desprendimiento de 410-510 cmkp.

20.

25. Ejemplo 4:

0,5 Mol de 4-aminoetil-piperidina se estabilizan con 0,05% en peso de 2,5-dimetoxi-1,4-benzoquinona, la mezcla se enfría hasta 0°C y se mezcla, agitando en la oscuridad durante 5 horas a temperaturas inferiores a +5°C, con 3 Mol de glicidilacrilato. La mezcla de reacción se agita después du

30.

- rante 2 días a +10°C. Después de un almacenamiento de aproximadamente una semana alcanza el producto de color naranja su viscosidad final de 400 cP aproximadamente. Después de agregar 0,03% en peso de una mezcla equimolar de tert.-butilhidroperóxido y de oxafeniletano se obtiene un producto que, curado a temperatura ambiente, da lugar a momentos de desprendimiento M_1 sobre tornillos M.10 de 250 a 300 cmkp y de 430 a 460 cmkp cuando se somete a un tratamiento térmico de 100°C. Cuando se utiliza exclusivamente tert.-butilhidroperóxido la reacción se desarrolla a 100°C con una lentitud un 30% aproximadamente mayor.

Ejemplo 5:

- 0,06% en peso de una mezcla equimolar de metil-hidroquinona y de p-benzoquinona se disuelven en 2 Mol de n-hexano seco y el disolvente inerte así estabilizado se enfría hasta 0°C y se mezcla lentamente con 0,5 Mol de alicamina. A continuación se agregan gota a gota, a oscuras y agitando, 4 Mol de glicidimetacrilato, de tal manera, que la temperatura de la mezcla de reacción no rebase los +3 °C. Después de la adición del epóxido se sigue agitando durante 8 horas a una temperatura de 0°C aproximadamente y la mezcla de reacción se almacena después durante 2 días a +10°C. El disolvente inerte se extrae después de la mezcla de reacción en vacío y con una presión inferior a 1 mm Hg. El producto de reacción residual de viscosidad media se almacena después a temperatura ambiente durante una semana aproximadamente y suministra después de este tiempo, cuando se utilizan 0,25% en peso de catalizadores que forman radicales, resistencias satisfactorias con momentos de desprendimiento M_1 de 310 a 360 cmkp.

N O T A

La Patente de Invención que se solicita por vein-
te años para España de acuerdo con la vigente Legislación,
deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MASI-
LLAS DE SELLADO, ADHERENCIA, EMPLASTECIDO Y ENCOLADO", con
5. Prioridad de la demanda de Patente en Alemania Federal n.
P 24 49 055.9, de fecha 15 de Octubre de 1974, según las -
características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

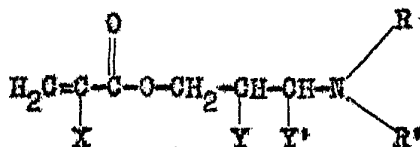
101. 1ª.- Masillas líquidas para aplicaciones de se-
llado, adherencia, emplastecido y encolado que contienen é-
steres de ácidos acrílicos con aminoalcoholes, caracteriza-
das por el hecho de que los ésteres poseen en la parte de
alcohol y en el átomo de carbono β o γ del oxígeno de enla-
ce del éster un grupo OH eventualmente sustituido.
15. 2ª.- Masillas, según la reivindicación 1, caracte-
rizadas por el hecho de que el grupo amino se dispone en
el átomo de carbono γ , referido al oxígeno de enlace del
éster.
20. 3ª.- Masillas, según la reivindicación 1 o 2, ca-
racterizadas por el hecho de que el grupo amino es secunda-
rio o terciario.
25. 4ª.- Masilla, según una de las reivindicaciones
1 a 3, caracterizada por el hecho de que la parte de alcohol
del éster contiene uno o varios grupos amino adicionales.
30. 5ª.- Masilla, según la reivindicación 4, caracte-
rizada por el hecho de que al menos en uno de los grupos
amino adicionales se dispone un éster del ácido acrílico -
con su parte de alcohol del éster, al mismo tiempo, que la
parte de alcohol posee en el átomo de carbono β o γ del -

oxígeno de enlace del éster un grupo OH eventualmente sustituido.

5. 6a.- Masilla, según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por el hecho de que el grupo OH está esterificado o esterificado.

7a.- Masilla, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por el hecho de que el ácido acrílico está sustituido.

10. 8a.- Masilla, según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por el hecho de que contiene compuestos de fórmula general:



15.

en la que:

X = H, F, Cl, OH, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, -- uno de los restos.

Y o Y' = OH, o $-(\text{O}-\text{CHY}'-\text{CHY}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CX}=\text{CH}_2)$

20. mientras que el otro resto es hidrógeno,

y

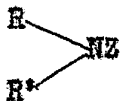
R, R' = H, C₁-C₈-alquilo, incluido C₂-C₈-alquenoilo y -alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, cada uno con hasta 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, cicloalqui-

25. lo y/o $-(\text{O}-\text{CHY}'-\text{CHY}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CX}=\text{CH}_2)$

o en la que R y R' son grupos metileno que pueden formar -- junto con el nitrógeno un heterociclo de 5 o 6 eslabones o

en la que el resto R o R' es un resto alifático, aromático, aralifático o alcaromático di o trivalente con hasta 8 áto-

30. mos de carbono, cuya segunda y tercera valencia están sus-



5. en la que R y R' = H, C₁-C₈-alquilo, incluido C₂-C₈-alqueno y -alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo, cada uno con hasta 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, cicloalquilos y/o $(-\text{CHY}'-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CX}=\text{CH}_2)$ y en la que:
10. Z = H o un resto alifático, aromático, aralifático, alcaromático di o trivalente con restos alifáticos hasta de 8 átomos de carbono, cuya segunda y tercera valencia se sustituyen con NRR' y/o en la que Z es un resto heterocíclico N u O con 5 o 6 eslabones, mientras que la componente de am_i no posee al menos un enlace N-H directo.

12a.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MASILLAS DE SELLADO, ADHERENCIA, EMPLEASTECIDO Y ENCOLADO".

15. Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de veintitres hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 OCT. 1975

CEMITECNIC GmbH CHEMISCHE VERBUNDUNGSTECHNIK.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.

Firmado: M.ª Pérez Jerquera

20.