

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ AT
	21	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	22	8.3.76

PATENTE DE INVENCION

445.869

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO		
557.564	13.3.75	Estados Unidos

④⑦ 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 Y OBTURADORA CURABLE.

⑦① SOLICITANTE (S)

LOCTITE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

705 North Mountain Road, Newington, Connecticut, U.S.A.

⑦② INVENTOR (ES)

LOUIS J. BACCKI. estadounidense.

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Una composición polimerizable, adecuada para uso como adhesivo, obturador o revestimiento, que comprende un prepolímero terminado en uretano-acrilato basado en un polioliol injertado derivado de la reacción entre el polioliol y un monómero o polímero vinílico. En una realización preferida, el polioliol injertado se encuentra como fase dispersa de una dispersión de polímero/polioliol. La composición proporciona propiedades generales mejoradas, especialmente propiedades de curado a través de un intersticio y de impacto. La composición tiene típicamente una viscosidad relativamente baja, haciéndola especialmente útil para fines de "retención". También se describe un procedimiento para la preparación de la composición y un procedimiento para su uso.

10

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

20

Esta invención se refiere a ciertas resinas injertadas a base de poli(alquilen)éter-polioliol, curables por iniciación de radicales libres y con mejores propiedades de impacto y de curado a través de un volumen así como buenas propiedades globales. Más específicamente, se refiere a resinas que pueden considerarse como el producto de reacción de poli(alquilen)éter-polioliol injertados con, por ejemplo, di-isocianatos aromáticos terminados en metacrilato.

25

Técnica anterior

30

Es sabido que las resinas anaerobias curables con interesantes propiedades pueden ser preparadas como producto de reacción de un poli-isocianato orgánico y un éster acrílico que contenga un hidrógeno activo en la porción no acrílica del éster. Estas resinas están descritas en la patente estado-

1 unidense 3.425.988 de Gorman y colaboradores. Esta patente
se refiere específicamente a un material monofuncional ter-
minado en acrilato que se hace reaccionar con un poli-isocia-
nato orgánico en proporciones tales que todos los grupos iso-
5 cianato se convierten en grupos uretano o ureido. Los ésteres
acrílicos son preferiblemente los acrilatos y metacrilatos
que contienen grupos funcionales hidroxil o amino sobre las
partes no acrílicas de los mismos.

10 También es sabido que los poli(alquilen)éter-glicoles pue-
den hacerse reaccionar con los isocianatos orgánicos para for-
mar prepolímeros de uretano que posteriormente son curados por
reacción con una molécula que contiene hidrógeno activo, v.g.
con alcoholes, aminas, agua u otros agentes. Estos sistemas
15 son sistemas en dos partes, es decir, el alcohol o la amina
deben mantenerse separados del prepolímero hasta el momento
de uso ya que el sistema mezclado presenta una duración en
el bote muy limitada. Como cabría esperar, la mezcla de estos
líquidos viscosos plantea problemas de falta de homogeneidad
y, por lo tanto, de curado imperfecto, además de resultar
20 muy incómodos. También se conocen unos revestimientos de ure-
tano similares curables por la acción de la humedad pero tie-
nen el defecto de que el curado comienza tan pronto como se
extiende el revestimiento, interfiriendo con ello con el con-
trol de la operación de revestimiento y produciendo incomodi-
25 dades.

RESUMEN DE LA INVENCION

30 Sin embargo, ahora se proporciona una composición polime-
rizable a base de prepolímeros que derivan de la reacción en-
tre poli(alquilen)éter-policoles injertados con vinilo y poli-
isocianatos orgánicos, preferiblemente di-isocianatos, que

1 pueden ser preparados como sistema en una parte que presenta
una viscosidad deseablemente baja, excelente estabilidad de
la dispersión, larga duración en el bote y unas característi-
cas de curado más controlables. Los prepolímeros de esta in-
5. vención también se caracterizan por estar terminados en acri-
lato, v.g. metacrilato. Estos prepolímeros son curables por
iniciadores que generan radicales libres, v.g. compuestos
peroxidados o compuestos sensibles a la radiación ultravio-
leta. Cuando se formulan con hidroperóxidos, adquieren caracte-
10 rísticas de curado anaerobio. Las composiciones de esta
invención presentan gran utilidad como adhesivos, obturadores
y revestimientos y en general proporcionan, entre otras ven-
tajas, propiedades físicas mejoradas tales como excelentes
resistencias a la tracción y al impacto, buena flexibilidad
15 incluso a bajas temperaturas y excelente capacidad de curar
a través de intersticios bastante grandes, v.g. de 20-30 mils
(0,501-0,762 mm) o más.

Específicamente, esta invención proporciona una composi-
ción curable que comprende:

20 I. un producto polimerizable cuya estructura corresponde a
la de un producto de reacción de:

(a) un poli(alquilen)éter-poliol al que se ha injertado
un radical vinílico con

25 (b) (i) un exceso molar de un producto de reacción de un
exceso molar de un poli-isocianato aromático o ciclo-
alifático con un compuesto seleccionado entre el grupo
formado por un poliol o poliamina aromático o ciclo-
alifático o

30 (ii) un exceso molar de un poli-isocianato aromático
o cicloalifático,

1 haciendo reaccionar posteriormente el producto de (a) y (b)
(i) o (a) y (b) (ii) con un exceso molar de un acrilato de
hidroxialquilo, un metacrilato de hidroxialquilo, un acrilato
5 de aminoalquilo o un metacrilato de aminoalquilo y
II. un iniciador de radicales libres.

El reactivo (a) anterior también puede estar constituido
por un poliol(alquilen)éter-poliol en el que está dispersado
un producto de reacción producido por injerto de un radical
vinilo sobre dicho poliol.

10 También se proporciona un procedimiento para la prepara-
ción del monómero de la Parte I que consiste en hacer reac-
cionar el poliol injertado o la dispersión de poliol injerta-
do/poliol de la Parte I(a) con:

15 (i) un exceso molar de un producto de reacción de un
exceso molar de un poli-isocianato aromático o ci-
cloalifático con un compuesto seleccionado entre
el grupo formado por un poliol o poliamina aromá-
ticos o cicloalifáticos o

20 (ii) un exceso molar de un poli-isocianato aromático o
cicloalifático

haciendo reaccionar posteriormente el producto con un exceso
molar de un acrilato de hidroxialquilo, un metacrilato de hi-
droxialquilo, un acrilato de aminoalquilo o un metacrilato
de aminoalquilo.

25 Además, se proporciona un procedimiento para obturar o
adherir superficies que consiste en aplicar por lo menos a
una de dichas superficies las composiciones polimerizables
anteriores y después colocar dichas superficies en contacto
hasta que la composición ha curado.

30

1

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

5

10

15

20

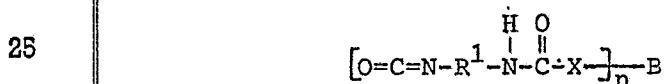
25

30

El monómero de esta invención puede ser considerado un copolímero de bloque polimerizable de un solo componente (prepolímero) que contiene segmentos rígidos y flexibles. Esto se consigue mediante la unión química de dos "prepolímeros" precursores que posteriormente son "terminados" con una función acrilato, v.g. metacrilato. Por consiguiente, en una realización preferida, se hace reaccionar un segmento "flexible" de propilen-éter-poliol polimérico injertado, de peso molecular relativamente bajo, con un exceso molar de un di-isocianato "rígido" tal como toluen-di-isocianato o metilen-di-isocianato (4,4'-di-isocianato-difenilmetano), formando así ligandos uretano. Antes de reaccionar con el diol injertado, es preferible hacer reaccionar el di-isocianato en exceso con otro radical rígido que contenga por lo menos 2 átomos de hidrógeno activo, por ejemplo en grupos hidroxilo o amino, terminando con ello el otro radical rígido con grupos -NCO. Por el término segmento "rígido" se entiende un segmento o segmentos que contiene anillos aromáticos, heterocíclicos o cicloalifáticos. Si están implicados múltiples segmentos, deben estar unidos por fusión de los anillos o por un número mínimo de átomos de carbono (v.g. 1-2 si son lineales o 1 a 8 aproximadamente si son ramificados) o heteroátomos tales que la flexión de los segmentos sea pequeña o nula. Por el término segmento "flexible" se entiende un segmento que comprende los radicales éter alifático injertado aquí descritos. En el radical polivinilo puede haber grupos funcionales colgantes, como aromáticos, heterocíclicos y cicloalifáticos, entre otros y también puede incorporarse una ramificación al radical polivinilo o polioliol siempre que

1 no se produzca una interferencia sustancial con el carácter flexible necesario del segmento ni degradación de las propiedades de la resina curada aquí descrita.

5 Son ilustrativos de los poli-isocianatos empleados en la preparación de los nuevos monómeros, entre otros, fenil-di-isocianato, toluen-di-isocianato, 4,4'-difenil-di-isocianato, 4,4'-difenilenmetano-di-isocianato, dianisidin-di-isocianato, 1,5-naftalen-di-isocianato, 4,4'-difenil-éter-di-isocianato, p-fenilen-di-isocianato, 4,4'-dicicloheximetano-di-isocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 10 ciclohexilen-di-isocianato, tetraclorofenilen-di-isocianato, 2,6-dietil-p-fenilen-di-isocianato y 3,5-dietil-4,4'-di-isocianatodifenil-metano. Todavía otros poli-isocianatos que pueden ser utilizados son los poli-isocianatos rígidos de 15 peso molecular mayor, obtenidos por reacción de poliaminas que contienen grupos amino terminales, primarios y secundarios, o alcoholes polihídricos, por ejemplo, los alcanopolioles, cicloalcanopolioles, alquenopolioles y cicloalqueno-
20 polioles como glicerol, etilenglicol, Bisfenol A, Bisfenol A sustituido y similares, con un exceso de cualquiera de los isocianatos antes descritos. Estos uretano o ureido-poli-isocianatos de peso molecular mayor pueden ser representados por la fórmula:



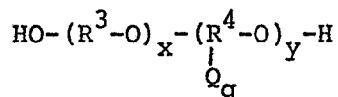
donde R¹ es un radical orgánico seleccionado entre el grupo formado por radicales alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo, aralquilo y alcarilo de 2 a unos 20 átomos de carbono, sustituidos y no sustituidos; X es -O-
30 o -N-, donde R² es hidrógeno o alquilo inferior de 1 a 7 átomos

1 mos de carbono; B es un radical orgánico polivalente selec-
cionado entre el grupo formado por radicales cicloalquilo,
cicloalquenilo, arilo, aralquilo, alcarilo y heterocíclicos,
5 sustituidos y no sustituidos; y n es un número entero de 2
a 6 aproximadamente.

Como se ha indicado antes, el di-isocianato se hace reac-
cionar preferiblemente con otro segmento rígido que compren-
de un compuesto aromático, heterocíclico o cicloalifático
que contiene como mínimo 2 átomos de hidrógeno activo, prefe-
10 riblemente diaminas y todavía mejor dioles. Son compuestos
adecuados el 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)propano (es decir,
Bisfenol A), 4,4'-isopropilidendiciclohexanol (es decir, Bis-
fenol A hidrogenado), Bisfenol A etoxilado, Bisfenol A propo-
xilado, 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)butano, 3,3-(4,4'-dihidro-
15 xidifenil)pentano, α, α' -(4,4'-dihidroxi-difenil)-p-di-isopro-
pilbenceno, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ci-
clohexanodimetanol, dioles bicíclicos y tricíclicos como 4,8-
bis(hidroximetil)triciclo{5.2.1.0^{2,6}}decano, 2,2,4,4-tetrame-
til-1,3-ciclobutanodiol, hidroquinona, resorcinol, 2,2-(4,4'-
20 dihidroxi-difenil)sulfona y 4,4'-oxidifenol, entre otros, así
como derivados halogenados de los anteriores, tales como Bis-
fenol A etoxilado tetrabromado. Estos compuestos cíclicos tam-
bién pueden estar sustituidos con grupos reactivos o no reac-
tivos tales como grupos alquilo que contienen alrededor de 1
25 a 4 átomos de carbono. Esta reacción puede llevarse a cabo a
temperaturas comprendidas entre la ambiente y unos 180°C, pre-
feriblemente alrededor de 40-120°C, según las sustancias reac-
cionantes específicas seleccionadas. A las temperaturas más
30 bajas, puede ser conveniente utilizar los catalizadores comu-
nes. Si se desea pueden utilizarse diluyentes no reactivos.

1 El poli-isocianato así formado se hace reaccionar con un alquilen-éter injertado polimérico que contiene en cada extremo de la cadena un grupo funcional que lleva un átomo de hidrógeno reactivo, preferiblemente en un grupo hidroxilo

5 Los segmentos del polímero injertado de los prepolímeros de esta invención derivan de esqueletos de poli(alquilen)éter-poliol a los que se han injertado monómeros o polímeros vinílicos. Los polímeros de injerto responden a la siguiente fórmula estructural:



15 donde R^3 y R^4 son radicales alqueno y/o alqueno ramificado de 2 a unos 10 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a unos 6 átomos de carbono; Q es un radical vinílico polimérico o copolimérico que puede ser alquilo, alqueno, alquilo, aromático, cicloalifático o heterocíclico, lineal o ramificado, conteniendo de 2 a unos 12, preferiblemente de 4 a unos 10 átomos de carbono/heteroátomos; x puede oscilar entre 0 y 200 aproximadamente, de preferencia entre 10 y 100 aproximadamente; y puede oscilar entre 1 y 100 aproximadamente, de preferencia entre 1 y 50 aproximadamente; y q puede oscilar entre 1 y 400 aproximadamente, de preferencia entre 1 y 200 aproximadamente. Los radicales vinilo preferidos, es decir Q, derivan de acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilato de etilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, de los cuales son especialmente preferidos el acrilonitrilo y el estireno. Los radicales alquilen-éter preferidos derivan del óxido de 1,2-propileno, óxido de etileno y óxido de tetrametileno. Se sobreentiende que el término "vinilo" incluye la insaturación colgante (v.

20

25

30

1 g. $\text{CH}_2=\text{CH}-$), los derivados polivinílicos (v.g. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_q$) y los derivados vinílicos copoliméricos (v.g. copolímeros de acrilonitrilo y butadieno).

5 Los segmentos de polímero de injerto anteriores y su preparación han sido descritos por Kuryla y colaboradores en Journal of Cellular Plastics, "Polymer/Polyols, a New Class of Polyurethane Intermediates", Marzo 1966, cuya descripción se incorpora aquí por referencia, así como por Frisch y colaboradores, "Advances in Urethane Science and Technology", 10 Vol. 2, pág. 9 y siguientes, Technomic Publishing Co., Inc., Westport, Conn. (1971). Los segmentos de polímero de injerto son típicamente preparados por polimerización in situ de un monómero vinílico en una solución de un poliol líquido para producir una dispersión fina, habitualmente bastante estable, 15 de la porción polimérica en el poliol. Los llamados "polímero/poliolos" resultantes se encuentran en el mercado en forma de dispersión introducidos por la Union Carbide Corp., New York, New York, bajo el nombre comercial de poliol "Niax" y por BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan (bajo el nombre 20 comercial de "Pluracol").

En general, el procedimiento para la preparación de la dispersión de polímero/poliol consiste en agregar gradualmente una parte de monómero vinílico a una mezcla agitada de 25 4 partes de poliol y alrededor de 0,05 partes de un iniciador peróxido (v.g. peróxido de benzoílo), a una temperatura de 80°C o más. El monómero que no ha reaccionado puede ser separado posteriormente por destilación a vacío. Naturalmente, esta ilustración no pretende ser limitativa; las cantidades y las condiciones de reacción apropiadas variarán con los materiales 30 específicos implicados y están al alcance del experto

1 en esta técnica.

5 Se observará que los polímeros/poliolos de esta invención comprenden una mezcla de dos especies reactivas, a saber: el polioliol injertado y el polioliol no injertado así como cualquier compuesto vinílico residual no injertado (v.g. poliacrilonitrilo). Aunque las especies injertadas pueden ser separadas de la dispersión por técnicas con disolvente muy conocidas, en forma de material sólido, no es necesario hacerlo así para los fines de esta invención. De hecho, la mezcla dispersión de polímero/polioliol es la sustancia reaccionante preferida ya que suele formar un prepolímero subsiguiente que está a la vez "cargado" (mediante la resina injertada sólida) y "plastificado" (mediante el polioliol). Si se deseara separar el polioliol injertado, naturalmente podría ser redispersado en un disolvente apropiado (preferiblemente un disolvente inerte) para su posterior reacción con objeto de formar los prepolímeros de esta invención. Así, se sobreentiende que el espíritu y alcance de esta invención incluyen el uso de la dispersión natural polímero/polioliol y de una dispersión o solución independientemente preparadas de la especie polioliol injertado propiamente dicha.

10

15

20

25 La viscosidad de las dispersiones de polímero/polioliol útiles en esta invención cubre una amplia gama, típicamente desde alrededor de 500 a alrededor de 10.000 cps (medida a 25° utilizando un viscosímetro Brookfield RVT). Aunque no se considera que la viscosidad sea un parámetro crítico en la preparación subsiguiente del prepolímero, se prefieren las viscosidades más bajas (es decir, alrededor de 500 a 4000 cps, medidas como antes), ya que suelen dar lugar a prepolímeros con viscosidades correspondientemente bajas lo que constituye

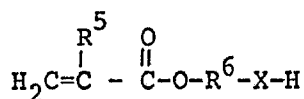
30

1 una ventaja clara en ciertas aplicaciones del prepolímero
(y.g. como adhesivo en la retención de un cojinete sobre un
eje).

5 En una realización preferida, el (alquilen)éter-poliol
injetado flexible con grupos funcionales que contienen
un hidrógeno activo se hace reaccionar con el poli-isociana-
to en proporciones tales que el poli-isocianato se encuentra
en exceso molar sobre la concentración de los grupos que con-
tienen hidrógeno activo. De esta manera se garantiza un pro-
10 ducto que contiene un grupo -NCO en cada extremo del segmen-
to de poli(alquilen)éter. El exceso molar de poli-isocianato
puede variar entre 0,05 y 6 aproximadamente.

15 Esta reacción puede llevarse a cabo a temperaturas
comprendidas aproximadamente entre la ambiente y unos 150°C,
preferiblemente entre alrededor de 40 y 120°C. Después de la
adición del diol flexible, se requieren alrededor de 0,1 a
30 horas para completar la reacción a las temperaturas pre-
feridas. Si se desea la reacción también puede ser cataliza-
da y pueden utilizarse diluyentes no reactivos para controlar
20 la viscosidad.

25 El producto de la reacción anterior se hace reaccio-
nar con un equivalente molar, preferiblemente un exceso molar
basado sobre el contenido en grupos -NCO, de un éster acríli-
co o metacrílico conteniendo un grupo hidroxí o amino en la
porción no acrílica del mismo. Esto da lugar a un monómero
adhesivo/obturante o, más exactamente, a un prepolímero, ter-
minado en ambos extremos con funciones acrilato o metacrilato.
Los ésteres adecuados para uso en esta invención corresponden
30 a la fórmula:



5 donde X es el definido anteriormente, R⁵ está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, cloro y radicales metilo y etilo; y R⁶ es un radical orgánico divalente seleccionado entre el grupo formado por alquileo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno y naftileno.

10 Los materiales adecuados que contienen grupos hidroxilo o amino están ilustrados, aunque no limitados, por materiales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de aminoetilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de aminopropilo, acrilato de hidroxihexilo, metacrilato de terc-butilaminoetilo, metacrilato de hidroxioctilo y los ésteres monoacrílico o monometacrílico de Bisfenol A, el derivado totalmente hidrogenado de Bisfenol A, ciclohexildiol y similares.

15 La reacción puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de diluyentes. Preferiblemente, se emplean diluyentes entre los que se encuentran hidrocarburos, como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano y similares pero si se desea también pueden utilizarse beneficiosamente otros diluyentes como metilisobutilcetona, diamilcetona, metacrilato de isobutilo y metacrilato de ciclohexilo, especialmente cuando se desea una compatibilidad completa con el sistema obturador.

20 La temperatura empleada en la reacción también puede variar entre amplios límites. Cuando los componentes se combinan en cantidades aproximadamente equivalentes químicamente, las temperaturas útiles pueden variar entre la ambiente o más

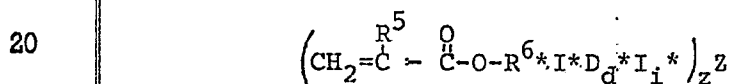
25

30

1 baja, v.g. 10 a 15°C y temperaturas de hasta 100 a 180°C.
 Cuando reaccionan los aductos de isocianato más sencillos,
 es preferible combinar los componentes a la temperatura
 ambiente o próxima a ella, por ejemplo temperaturas compren-
5 didas entre 20 y 30°C. A las temperaturas de reacción más ba-
 jas se prefiere utilizar un catalizador. Cuando reaccionan
 los aductos de isocianato de peso molecular más alto, se
 prefieren las temperaturas más elevadas, v.g. alrededor de
 40 a 150°C.

10 Se observará que los aductos terminados en acrilato
 de esta invención pueden ser preparados por procedimientos
 distintos del descrito anteriormente. Así, por ejemplo, el
 compuesto de poli-isocianato puede hacerse reaccionar con
 un hidroxialquilato adecuado y este aducto reaccionar con
15 un polímero de alquilen-éter injertado adecuado que contenga
 el hidrógeno reactivo necesario.

 Los prepolímeros monoméricos totalmente preparados
 de esta invención corresponden a la fórmula:



 donde R⁵ y R⁶ son los definidos anteriormente; I es un ra-
 dical poli-isocianato; D es un radical poliol o poliamina
 aromático, heterocíclico o cicloalifático, preferiblemente
 un diol y todavía mejor un diol de un compuesto cicloalifá-
25 tico; Z es un alquilen-éter-poliol injertado o un radical
 alquilen-éter-poliol, poliméricos o copoliméricos, como ya
 se ha descrito; z es un número entero correspondiente a la
 valencia de Z; d es 1 o 0; e i es 0 cuando d es 0 y si no es
 inferior en una unidad al número de átomos de hidrógeno
30 reactivo de D. En el sentido utilizado aquí, un asterisco

1 (*) indica un ligando uretano (-NH-COO-) o ureido (-NH-CO-NH-).

5 El prepolímero antes descrito vulcaniza formando una resina dura y tenaz mediante un mecanismo de radicales libres, utilizando uno cualquiera de una amplia variedad de iniciadores peroxi conocidos. Son ilustrativos de estos ini-

10 ciadores los peróxidos de diacilo tales como peróxido de benzóilo; los peróxidos de dialquilo como peróxido de di-terc-butilo; peróxidos de cetona como peróxido de metiletilcetona; y perésteres que se hidrolizan fácilmente, y.g. peracetato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, diperftalato de di-terc-butilo, etc. Una clase especialmente útil de ini-

15 ciadores peroxi son los hidroperóxidos orgánicos tales como hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de metiletilcetona, hidroperóxido de terc-butilo, etc. Entre estos, se prefiere especialmente el hidroperóxido de cumeno. Los iniciadores deben ser utilizados a una concentración del alrededor de 0,01 por ciento a 10 % del peso de la formulación total, preferiblemente alrededor de 0,1 a 5 % en peso. Otra clase útil

20 de iniciadores son los generadores de radicales libres que contienen grupos carbonilo, activados por radiación ultravioleta, como acetofenona, benzofenona y los éteres de benzofna. Los iniciadores UV adecuados están descritos en la solicitud de patente estadounidense copendiente número de serie

25 356.679, presentada el 2 de Mayo de 1973. También pueden utilizarse mezclas de iniciadores.

30 También se sobreentiende que la composición curable de esta invención puede ser formulada asimismo como composición en dos partes. En este caso, el iniciador o una combinación de iniciadores puede constituir una segunda parte que

1 se combina con la primera parte, monomérica, en el punto
de uso. Así, el monómero puede ser aplicado a una superficie
que ha de ser unida, el iniciador puede ser aplicado a una
5 segunda superficie y después las dos superficies son unidas.
Análogamente, puede aplicarse por separado un acelerante,
como los descritos más adelante, como segunda parte a una de
las superficies que han de ser unidas, v.g. en forma de "impri-
mación".

10 Puede ser conveniente acelerar la polimerización de
curado por aplicación de cantidades moderadas de calor, v.g.
50° a 150°C. A temperaturas superiores a unos 125°C, el cura-
do será típicamente completo dentro de unos 10 minutos o menos.

15 Los prepolímeros de esta invención pueden ser for-
mulados en forma de adhesivos y obturadores anaerobios que
curan a la temperatura ambiente. Las formulaciones de este
tipo están bien descritas en la técnica, v.g. en la patente
estadounidense 3.043.820 de Kriebel, entre otras, que utili-
zan los iniciadores del tipo de hidroperóxidos. Estas formu-
laciones anaerobias también pueden contener ventajosamente
20 algunos acelerantes de la polimerización tales como imidas
orgánicas (v.g. sulfimida benzoica) y aminas primarias, secun-
darias o terciarias e inhibidores o estabilizantes de la fami-
lia de la quinona o hidroquinona. Los acelerantes se emplean
generalmente a concentraciones inferiores al 10 % en peso y
25 los inhibidores a concentraciones de alrededor de 10 a 1000
partes por millón. Cuando se preparan como formulaciones ana-
erobias, las composiciones de esta invención tienen la venta-
ja de su estabilidad a largo plazo y la capacidad de curar a
la temperatura ambiente al excluir el oxígeno, por ejemplo
30 entre las roscas a juego de una tuerca y un tornillo o las

1 superficies yuxtapuestas de un cojinete y un eje. La veloci-
dad de curado anaerobio puede ser aumentada por aplicación de
calor moderado, v.g. hasta unos 150°C.

5 Las formulaciones adhesivas y obturadoras de esta
invención pueden ser preparadas, si se desea, con diluyentes
reactivos que son capaces de copolimerizarse con estos prepo-
limeros. Son típicos de estos diluyentes los acrilatos de hi-
droxialquilo como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidro-
10 xipropilo y los correspondientes compuestos metacrílicos,
incluidos el metacrilato de ciclohexilo y el metacrilato de
tetrahidrofurfurilo. También pueden utilizarse otros diluyen-
tes reactivos insaturados como estireno y acrilonitrilo. Cuan-
do se utilizan, la concentración de estos diluyentes debe ser
inferior a alrededor del 60 % en peso y preferiblemente alre-
15 dedor de 40 a 10 %.

Una de las ventajas significativas de los prepolimeros
de esta invención es su capacidad para curar a través de lar-
gos intersticios, v.g. hasta unas 55 mils (1,379 mm). Este
comportamiento puede ser potenciado mediante la aplicación de
20 calor moderado. Sin embargo, es preferible potenciarlo median-
te el uso de cualquiera de las imprimaciones conocidas para
sistemas anaerobios, como las descritas en la patente estado-
unidense 3.625.930 de Toback y colaboradores y especialmente
las del tipo de tiourea descrito en la solicitud de patente
25 estadounidense copendiente número de serie 323.689, presentada
el 15 de Enero de 1973. Estas imprimaciones son ventajosamente
aplicadas como pulverización a partir de una solución diluída
en un disolvente a una o a las dos superficies que han de ser
unidas.

30 Los siguientes ejemplos constituyen ilustraciones es-

1 pecíficas de diversos aspectos de esta invención y no son en modo alguno limitativos.

EJEMPLO 1

5 Un calderín de resina de 4 bocas, barrido con nitrógeno y equipado con un agitador de acero inoxidable, un tubo de entrada de nitrógeno, termómetro, refrigerante y orificio de entrada, se calienta a 60°C aproximadamente y se carga con los siguientes ingredientes: 25,0 g de metilen-bis-fenil-isocianato (MDI) y una solución de 35,0 g de dimetacrilato de trietilenglicol (TRIEGMA) y 200 ppm de un estabilizante de quinona. Se añaden lentamente (212 g en un periodo de 2 y 10 media horas) un polipropileno-óxido-poliol desgasificado conteniendo ramificaciones de poliestireno y poliacrilonitrilo injertadas sobre el esqueleto poliédrico ("Pluracol" 581, OH# = 15 26,5, BASF-Wyandotte, Wyandotte, Michigan). Una vez completada la adición de poliol, se continúa calentando (a una temperatura del calderín de 60-68°C) durante media hora y después se toma una pequeña muestra para analizar el NCO. Una 20 valoración normal con dibutilamina da un título de 1,56 % de NCO. El contenido teórico de NCO en el prepolímero deseado es 1,53 %.

25 Se agrega una solución diluyente de 40,5 g de TRIEGMA y 200 ppm de un estabilizante de quinona para mantener un medio de reacción diluido, fluido. El prepolímero terminado en NCO anterior se hace reaccionar con 33,1 g de metacrilato de hidroxipropilo al 96 %, a 55-70°C, para formar un prepolímero terminado en metacrilato-uretano. La solución resultante contiene aproximadamente un 72 % de estructuras de uretano-dimeta- 30 crilato correspondientes a la fórmula general (HPMA*MDI)₂ {injerto de PS-PAN/PPO} donde "injerto de PS-PAN/PPO" signifi

1 ca las ramificaciones de poliestireno-poliacrilonitrilo injertadas sobre un esqueleto de polipropileno-óxido-poliol.

EJEMPLO 2

5 En un caldefin de resina barrido con nitrógeno, equipado como se ha descrito en el Ejemplo 1, se cargan 34,8 g de tolueno-di-isocianato (TDI) (80 % 2,4/20 % 2,6). El TDI se calienta a 95-100°C. Se añaden lentamente y en porciones 18,0 g de Bisfenol A hidrogenado (HBPA), a lo largo de hora y cuarto. Quince minutos después de completar las adiciones 10 de HBPA, se agrega lentamente una solución de 51,4 g de TRIEGMA y 300 ppm de un estabilizante de quinona. Quince minutos más tarde, se añaden 6,0 g de HBPA en 3-5 porciones. Una vez completado un período de reacción de 15-30 minutos, se reduce la temperatura del baño de manera que la temperatura de reacción sea de 60-65°C. La mezcla de reacción está constituida 15 por un prepolímero HBPA terminado en tolueno-di-isocianato (abreviatura TDI*HBPA*TDI) disuelto en TRIEGMA.

20 A la mezcla de reacción se añaden 129,1 g de un polioliol desgasificado, "Pluracol" 581, a lo largo de un período de 2 horas. Se continúa agitando y calentando mientras se agrega una solución diluyente de 34,3 g de TRIEGMA y 200 ppm de un estabilizante de quinona. Se toma una pequeña muestra y se examina su contenido en NCO. El contenido teórico de 25 NCO es del 2,2 % mientras que el título encontrado es 2,67 % de NCO. Se añaden 34,8 g de metacrilato de hidroxipropilo (96 %) y la solución reaccionante se calienta durante una hora más a 65-70°C. La solución resultante contiene aproximadamente un 70 % de estructuras de uretano-dimetacrilato correspondientes a la fórmula general (HPMA*TDI*HBPA*TDI)₂* 30 {injerto de PS-PAN/PPO}.

1

EJEMPLO 3

5

10

15

En un calderín de resina barrido con nitrógeno, equipado como se ha descrito en el Ejemplo 1, se cargan 25,0 g de MDI. El MDI se calienta a 55°C aproximadamente. Se añaden lentamente, a lo largo de un periodo de 2,5 horas, 212 g de un polioliol que contiene ramificaciones injertadas de poliestireno y poliacrilonitrilo ("Pluracol" 581). Se continúa calentando durante otra hora y se toma una muestra para el análisis del NCO. La valoración da un título de 3,58 % de NCO frente a la cantidad teórica de 3,55 % de NCO. Al prepolímero terminado en MDI se añaden 43,8 g de metacrilato de hidroxipropilo al 96 % y 150 ppm de un estabilizante de quinona. Se continúa calentando a 65-70°C durante otra hora. Al enfriar se obtiene una resina blanca viscosa con una viscosidad Brookfield de 200.000 cps a 25°C. El líquido resultante contiene aproximadamente un 95 % de estructuras de uretano-dimetacrilato que corresponden a la fórmula general (HPMA*MDI)₂* {injerto de PS-PAN/PPO}.

20

EJEMPLO 4

25

Se repite el Ejemplo 1, a excepción de que se emplea un polipropileno-óxido-polioliol conteniendo ramificaciones injertadas de poliacrilonitrilo ("Niax" Polyol 31-28, OH[#]=29,2, Union Carbide Corp., New York, New York). Se obtiene el correspondiente prepolímero.

30

EJEMPLO 5

Se repite el Ejemplo 2, a excepción de que se emplea el polioliol "Niax" Polyol 31-28. Se obtiene el correspondiente prepolímero.

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra una formulación adhesiva anaero

1 bia típica que utiliza cualquiera de los prepolímeros o mez-
clas de ellos antes descritos. Con buena agitación, se agre-
gan 4,6 g de metacrilato de hidroxipropilo a 79 g de la so-
lución de producto resinoso prepolimérico (70-75 % de sólidos).
5 Después se agrega con agitación una suspensión de 0,38 g
de sacarina en 3,8 g de dimetacrilato de trietilenglicol. Pos-
teriormente se añaden 5,6 g de ácido acrílico (mejorador de
la adhesión) y 2,8 g de hidroperóxido de cumeno (CHP) y se
continúa agitando durante una hora aproximadamente. Pueden
10 agregarse si se desea cantidades menores de estabilizantes,
acelerantes, espesadores, plastificantes y similares, como
es conocido en la técnica.

EJEMPLO 7

15 Se preparan formulaciones adhesivas anaerobias simi-
lares a las del Ejemplo 6, utilizando los siguientes prepo-
límeros:

TABLA I

<u>Prepolímero</u>	<u>Estructura general</u>
A	(HPMA*MDI) ₂ * {injerto de PS-PAN/PPO}
20 B	(HPMA*TDI*HBPA*TDI) ₂ *{injerto de PS-PAN/PPO}
C	(HPMA*MDI) ₂ *{injerto de PAN/PPO}
D	(HPMA*TDI*HBPA*TDI) ₂ *{injerto de PAN/PPO}

25 Las propiedades de resistencia típicas de estas formula-
ciones adhesivas se encuentran en la siguiente Tabla II. Las
medidas de resistencia a la tracción se realizaron de acuerdo
con el método ASTM D-2095-72. En pocas palabras, este ensayo
consiste en adherir entre sí dos varillas de acero uniendo
sus respectivos extremos. Después se tira de los extremos
opuestos de las varillas con un dispositivo de medida tal
30 como un instrumento Instron y se mide la resistencia a la

1

tracción de la unión. El ensayo de tracción por cizallamiento con solapamiento fué realizado de acuerdo con el método ASTM D-1002-65. Este ensayo consiste en adherir entre sí una superficie superpuesta de dos tiras de ensayo. Cuando se uti-

5

lizan tiras superpuestas de acero, las superficies se limpian con arena; cuando se utilizan tiras de aluminio, las superficies se atacan con ácido crómico. Se tira de los extremos de las muestras así montadas con un dispositivo de medida tal como un instrumento Instron y se mide la resistencia a la

10

tracción con cizallamiento de la unión. El cizallamiento compresivo, ensayado de acuerdo con la norma militar MIL-R-46082A (MR), pide la capacidad de un adhesivo para retener un manguito o cojinete sobre un eje. El ensayo consiste en adherir un "perno" cilíndrico dentro del orificio de un

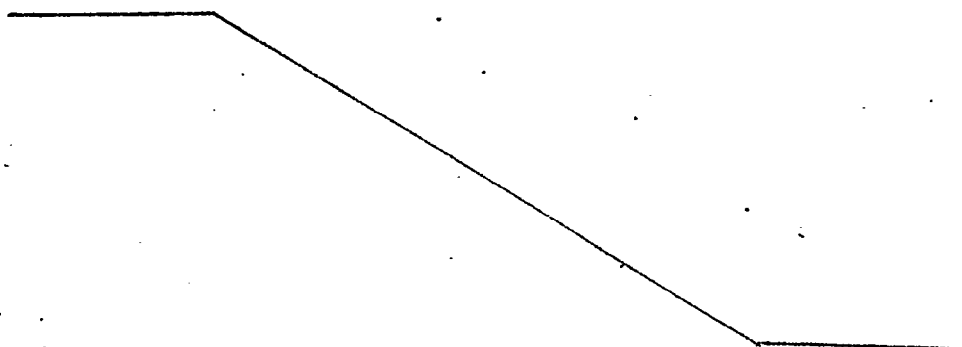
15

casquillo a juego. Después se mide la fuerza requerida para expulsar el perno del casquillo con un instrumento Instron o equivalente. La resistencia al impacto se determina por el método ASTM D-950-72. Este ensayo utiliza un bloque de ace-

20

ro unido a otro bloque de acero con adhesivo y después golpeado por un dispositivo de péndulo oscilante, como el medidor de impactos Baldwin. Se mide la fuerza de impacto requerida para separar los bloques. Se utiliza calor (200°F, 93°C), una hora, por comodidad para acelerar el curado en todos los ensayos.

25



30

1

TABLA II

Formulación de prepolí- mero- adhesivo	R. tracción psi (kg/cm ²)	R. tracción de cizallamiento con solapamiento, psi (kg/cm ²)	
		Acero	Aluminio
A	3300 (232,0)	2100 (147,6)	2390 (168,0)
B	5715 (401,7)	3315 (233,0)	3275 (230,2)
C	5135 (360,9)	2160 (151,8)	2065 (145,1)
D	5970 (419,3)	3140 (220,7)	3415 (240,0)

5

EJEMPLO 8

Como las formulaciones anteriores pueden ser de viscosidad muy baja (inferior a 1000 cps, si se desea), lo que es ventajoso en ciertas aplicaciones de adhesión, se determinó la resistencia al cizallamiento compresivo de las formulaciones A y B.

10

15

TABLA III

Prepolímero	Cizallamiento compresivo, psi (kg/cm ²)	
	Temperatura ambiente, 400°F (204°C)	
A	1675 (117,7)	230 (110,0)
B	3830 (269,2)	215 (101,6)

20

EJEMPLO 9

Otra ventaja evidente de los prepolímeros de esta invención es su capacidad de curar a través de intersticios, v.g. de 10 mils (0,254 mm) o más. La Tabla IV presenta los datos de la resistencia a la tracción con cizallamiento y las resistencias al impacto de los prepolímeros B y D. Salvo en los casos indicados en la tabla, el curado se realizó a la temperatura ambiente. Las superficies utilizadas para los ensayos a la temperatura ambiente fueron imprimadas con un activante de tetrametilurea conocido en la técnica. El tiempo de curado a 20 mils (0,508 mm) fué de 24 horas.

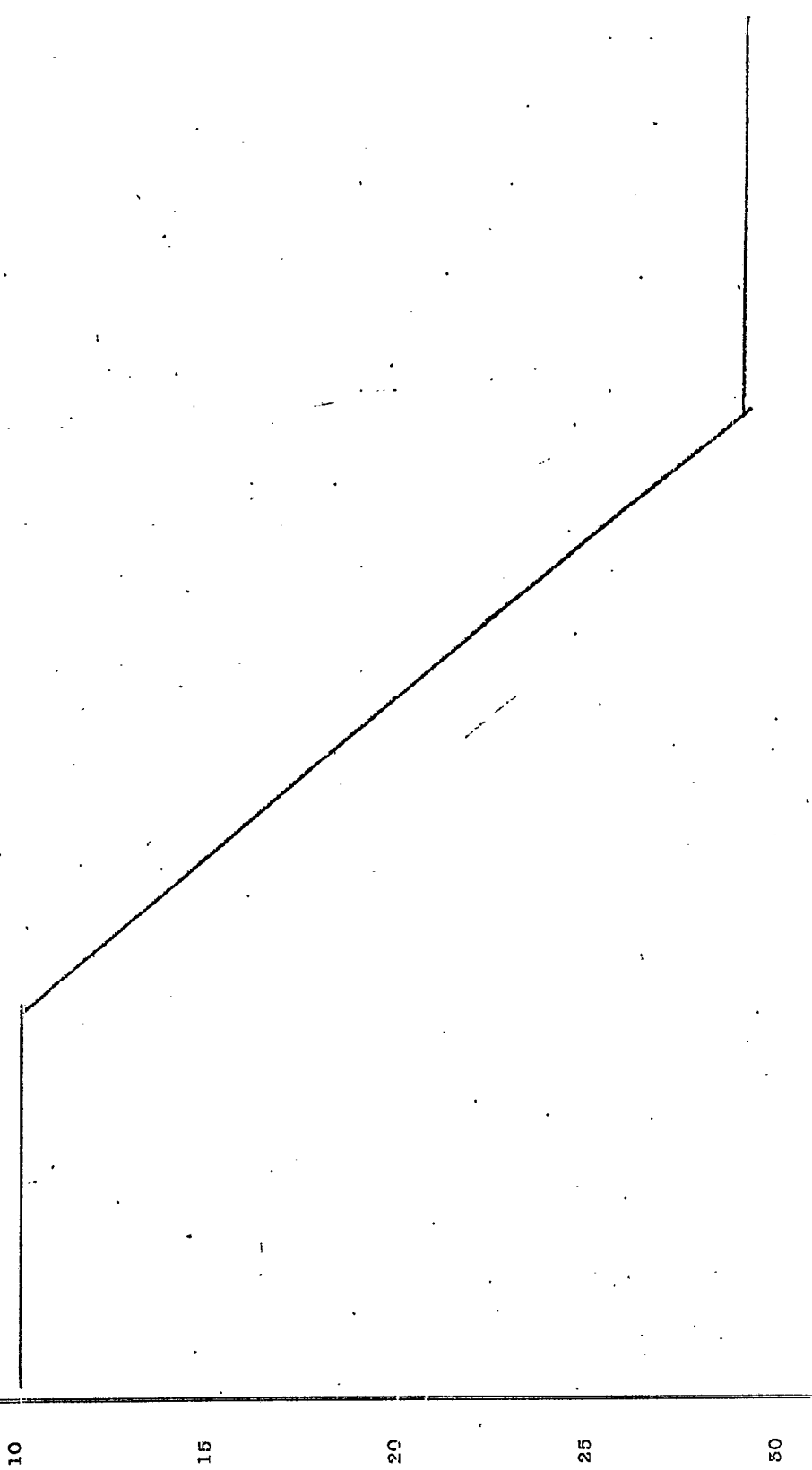
25

30

TABLA IV

Formulación prepolímero- adhesivo	R. tracción por cizallamiento con solapamiento to, psi (kg/cm ²), intersticio de 20 mils (0,508 mm)	Resistencia al impacto, pies-libras/ pulgada ² (kg.cm/cm ²)	Intersticio de 0 mils (0 mm), curado térmico*	Intersticio de 20 mils (0,508 mm)
B	1825 (128,2)	1765 (124,0)	12,7 (27,1)	10,9 (23,2)
D	1950 (137,1)	2215 (155,6)	13,2 (28,1)	11,1 (23,6)

* 200°F (93°C), 90 minutos.



1

TABLA IV

R. tracción por cizallamiento con solapam
to, psi (kg/cm²), intersticio de 20 mils
(0,508 mm)

Formulación prepolímero-
adhesivo

Solapamientos de acero Solapamientos de a

5

B

1825 (128,2)

1765 (124,0)

D

1950 (137,1)

2215 (155,6)

*
200°F (93°C), 90 minutos.

10

15

20

25

30

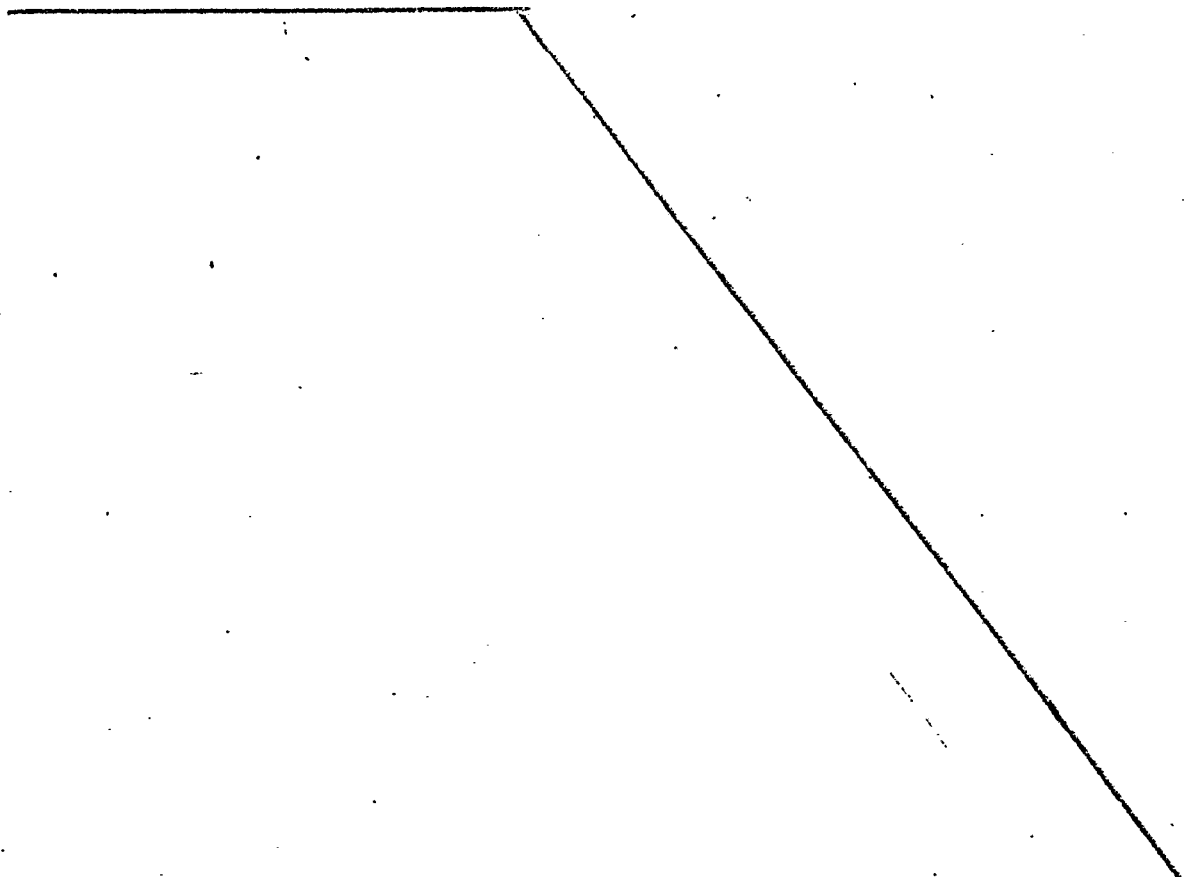


TABLA IV

allamiento con solapamien ntersticio de 20 mils mm)	Resistencia al impacto, pies.libras/ pulgada ² (kg.cm/cm ²)	
ero Solapamientos de aluminio	Intersticio de 0 mils (0 mm), curado térmico*	Intersticio de 20 mils (0,508 mm)
1765 (124,0)	12,7 (27,1)	10,9 (23,2)
2215 (155,6)	13,2 (28,1)	11,1 (23,6)

EJEMPLO 10

1
5
10
Se prepara una formulación adhesiva empleando el prepolímero A (Tabla I) de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 6, a excepción de que el CHP y la sacarina se sustituyen por 5 % (calculado sobre el peso total de la formulación) de peróxido de benzofilo. Se extiende una película de 2-5 mils (0,051-0,127 mm) de la formulación sobre una tira de acero que se coloca en una estufa a 200°F (93°C) durante hora y media y después se enfría a la temperatura ambiente. La formulación cura formando una película seca y blanda.

15
Se realiza un ensayo de resistencia a la tracción por cizallamiento con solapamiento (con acero) empleando esta formulación y siguiendo el procedimiento ASTM mencionado en el Ejemplo 7. Se aplica un curado térmico (200°F, 93°C, hora y media) dando lugar a una resistencia de la unión de 2545 psi (179 kg/cm²).

EJEMPLO 11

20
25
30
Se prepara una formulación curable empleando el prepolímero A (Tabla I) de forma similar al procedimiento del Ejemplo 6, a excepción de que el CHP y la sacarina se sustituyen por 5% (calculado sobre el peso total de la formulación) de benzofenona. Sobre una pieza de vidrio se extiende una película de 2-5 mils (0,051-0,127 mm) de espesor y se expone a la radiación ultravioleta. La fuente UV es una bombilla de vapor de mercurio de 400 watios alojada en una lámpara "Porta-Cure 400", estando manufacturados la bombilla y la lámpara por American Ultraviolet Co. La fuente UV se ajusta para proporcionar 6000 microwatios de intensidad de radiación a la película. Al cabo de 4 minutos de exposición, la formulación ha curado formando una película pegajosa y al cabo de 10 minutos

1 de exposición, la formulación ha curado formando una película
la dura y seca.

5 La misma formulación se utilizó para montar una
muestra de ensayo de cizallamiento con solapamiento, a ex-
cepción de que se utilizaron tiras de vidrio en lugar de
acero. La muestra fué expuesta a una radiación ultravioleta
de 6000 microwatios en la línea de unión. En unos 30 segun-
dos las tiras de vidrio habían quedado unidas (no podían ser
movidas una con respecto a otra a mano).

10 En resumen, la patente de invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una -
composición adhesiva y obturadora curable, que consiste en:

15 I) hacer reaccionar:

(a) un poli(alquilen)éter-poliol al que se ha in-
jertado un radical vinílico, opcionalmente dispersado en el
propio poliol, con

20 (b) un exceso molar de un poliisocianato aromáti-
co o cicloalifático que, opcionalmente, puede contener res-
tos de poliol o poliamina aromáticos o cicloalifáticos;

25 II) hacer reaccionar el producto obtenido en la
etapa anterior con un exceso molar de un acrilato u, opcio-
nalmente, un metacrilato;

III) combinar el producto de la etapa anterior con
un iniciador y, opcionalmente, con un disolvente y/o un ace-
lerante de la polimerización.

30 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de el acrilato es un acrilato de hidroxialquilo o de aminoal-
quilo y el metacrilato es un metacrilato de hidroxialquilo

1 o aminoalquilo.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2 en el que el compuesto (a) es un poli(alquilen)éter-poliol al que se ha injertado un radical vinilo y el iniciador es un
5 iniciador de radicales libres.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el poliol es poli(oxipropil)diol o triol.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, donde el radical vinílico deriva de acrilonitrilo, estireno
10 o sus copolímeros.

6. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el poli-isocianato es toluen-di-isocianato.

7. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el poli-isocianato es 4,4'-di-isocianato-difenilmeta-
15 no.

8. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el producto de reacción (b) (i) es un producto terminado en NCO de Bisfenol A hidrogenado y toluen-di-isociana-
20 to.

9. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el metacrilato de hidroxialquilo es metacrilato de hidroxietilo.

10. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el metacrilato de hidroxialquilo es metacrilato de
25 hidroxipropilo.

11. Un procedimiento según la reivindicación 3, que contiene un disolvente orgánico.

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, donde el disolvente es un disolvente có-reactivo.
30

1 13. Un procedimiento según la reivindicación 3,
donde el iniciador es un iniciador peroxi.

5 14. Un procedimiento según la reivindicación 3,
donde el iniciador es un iniciador activado por la radiación
ultravioleta.

15 15. Un procedimiento según la reivindicación 2,
en el que el compuesto (a) es un poli(alquilen)éter-poliol
al que se ha injertado un radical vinilo y el iniciador es
un iniciador peróxido.

10 16. Un procedimiento según la reivindicación 15,
donde el iniciador peróxido es un hidroperóxido.

15 17. Un procedimiento según la reivindicación 16,
donde el hidropéroxido es hidroperóxido de cumeno.

15 18. Un procedimiento según la reivindicación 15,
donde el poliol es poli(oxipropil)diol o triol.

20 19. Un procedimiento según la reivindicación 18,
donde el radical vinílico es derivado de acrilonitrilo, es
tireno o sus copolímeros.

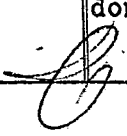
20 20. Un procedimiento según la reivindicación 15,
donde el poli-isocianato es toluen-di-isocianato.

25 21. Un procedimiento según la reivindicación 15,
donde el poli-isocianato es 4,4'-di-isocianato-difenilmetano.

25 22. Un procedimiento según la reivindicación 15,
donde el producto de reacción (b) i) es un producto termina
do en NCO de Bisfenol A hidrogenado y toluen-di-isocianato.

30 23. Un procedimiento según la reivindicación 15,
donde el metacrilato de hidroxialquilo es metacrilato de hi
droxietilo.

30 24. Un procedimiento según la reivindicación 15,
donde el metacrilato de hidroxialquilo es metacrilato de hi



1 droxipropilo.

25. Un procedimiento según la reivindicación 15 que contiene un disolvente orgánico.

5 26. Un procedimiento según la reivindicación 25, donde el disolvente es un disolvente co-reactivo.

27. Un procedimiento según la reivindicación 15, que contiene un acelerante de la polimerización.

28. Un procedimiento según la reivindicación 27, donde el acelerante es una imida o una amina.

10 29. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el compuesto (a) es un poli(alquilen)éter-poliol en el que está dispersado el producto de reacción obtenido por injerto de un radical vinílico sobre dicho poliol y el iniciador es un iniciador de radicales libres.

15 30. Un procedimiento según la reivindicación 29, donde el poliol es poli(oxipropil)diol o triol.

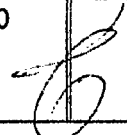
31. Un procedimiento según la reivindicación 29, donde el radical vinílico deriva de acrilonitrilo, estireno o sus copolímeros.

20 32. Un procedimiento según la reivindicación 29, donde el poli-isocianato es toluen-di-isocianato.

33. Un procedimiento según la reivindicación 29, donde el poli-isocianato es 4,4'-di-isocianato-difenilmetano.

25 34. Un procedimiento según la reivindicación 29, donde el producto de reacción (b) (i) es un producto terminado en NCO de Bisfenol A hidrogenado y toluen-di-isocianato.

30 35. Un procedimiento según la reivindicación 29, donde el metacrilato de hidroxialquilo es metacrilato de hidroxietilo.



1

36. Un procedimiento según la reivindicación 29, donde el metacrilato de hidroxialquilo es metacrilato de hidroxipropilo.

5

37. Un procedimiento según la reivindicación 29, que contiene un disolvente orgánico.

38. Un procedimiento según la reivindicación 37, donde el disolvente es un disolvente co-reactivo.

39. Un procedimiento según la reivindicación 29, donde el iniciador es un iniciador peróxido.

10

40. Un procedimiento según la reivindicación 29, donde el iniciador es un iniciador activado por la radiación ultravioleta.

15

41. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el compuesto (a) es un poli(alquilen)éter-poliol en el que está dispersado el producto de reacción obtenido por injerto de un radical vinílico sobre dicho poliol y el iniciador es un iniciador peróxido.

20

42. Un procedimiento según la reivindicación 41, donde el iniciador peróxido es un hidroperóxido.

43. Un procedimiento según la reivindicación 42, donde el hidroperóxido es hidroperóxido de cumeno.

44. Un procedimiento según la reivindicación 41 donde el poliol es poli(oxipropil)diol o triol.

25

45. Un procedimiento según la reivindicación 44, donde el radical vinílico deriva de acrilonitrilo, estireno o sus copolímeros.

46. Un procedimiento según la reivindicación 41, donde el poli-isocianato es toluen-di-isocianato.

30

47. Un procedimiento según la reivindicación 41, donde el poli-isocianato es 4,4'-di-isocianato -difenilmetano.

1

48. Un procedimiento según la reivindicación 41, donde el producto de reacción (b) (i) es un producto terminado en NCO de Bisfenol A hidrogenado y toluen-di-isocianato.

5

49. Un procedimiento según la reivindicación 41, donde el metacrilato de hidroxialquilo es metacrilato de hidroxietilo.

50. Un procedimiento según la reivindicación 41, donde el metacrilato de hidroxialquilo es metacrilato de hidroxipropilo.

10

51. Un procedimiento según la reivindicación 41, que contiene un disolvente orgánico.

52. Un procedimiento según la reivindicación 51, donde el disolvente es un disolvente co-reactivo.

15

53. Un procedimiento según la reivindicación 41, que contiene un acelerante de la polimerización.

54. Un procedimiento según la reivindicación 53, donde el acelerante es una imida o una amina.

20

55. 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 Y OBTURADORA CURABLE.

25

30

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta y dos pá-
ginas mecanografiadas.

5 Madrid, 8 de Marzo de 1976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30

