



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	- 446.031	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		12-3-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
557.563	12-3-75	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L, C08K // C09J	

64 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION CURABLE, CON PROPIEDADES TERMICAS MEJORADAS.

71 SOLICITANTE (S)

LOCTITE CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

705 North Mountain, Newington, Connecticut 06111, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)

LOUIS J. RACCEI; BERNARD. M. MALOFSKY, ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Una composición polimerizable, adecuada para uso como
adhesivo, obturador o revestimiento, que comprende un prepo-
5 límero terminado en uretano-acrilato a base de varios com-
puestos poliméricos o copoliméricos, v.g. polioles o poli-
aminas, en mezcla con un compuesto que contiene una función
maleimida o ná dica. La composición presenta propiedades me-
10 joradas, especialmente mayor resistencia a la degradación
tér mica. También se describe un procedimiento para utilizar
la composición.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

15 Esta invención se refiere a ciertas composiciones adhe-
sivas, obturadoras y de revestimiento, a base de acrilato
(v.g. metacrilato), susceptibles de curado, cuyas propieda-
des térmicas son mejoradas mediante la adición de un aditivo
reactivo terminado en un grupo maleimida o ná dico.

Técnica anterior

20 Son conocidas las composiciones adhesivas y obturado-
ras a base de acrilato, v.g. metacrilato, monómeros polime-
rizables por iniciación de radicales libres. Análogamente,
son conocidas las composiciones anaerobias (véanse, por
ejemplo, las patentes estadounidenses 2.895.950, 3.043.820
25 y 3.218.305). Las composiciones anaerobias se caracterizan
por su capacidad para mantenerse líquidas en presencia de
aire pero curan formando una unión adhesiva fuerte cuando se
elimina el aire, por ejemplo cuando se montan un tornillo
y una tuerca a juego a los que se ha aplicado la composi-
30 ción.

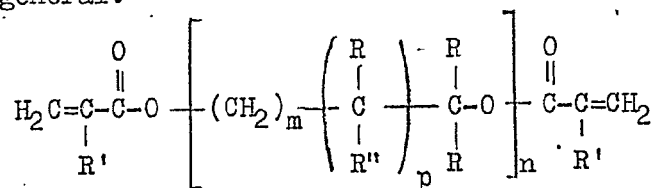
1 Entre los adhesivos anaerobios más interesantes se en-
cuentran los basados en monómeros de uretano-acrilato, como
los descritos por Gorman y colaboradores en la patente esta-
dounidense 3.425.988. Estos materiales pueden considerarse
5 como el producto de reacción de un poli-isocianato (v.g.
toluen-di-isocianato) con un monoacrilato que contiene un
átomo de hidrógeno reactivo en su porción alcohólica (v.g.
metacrilato de hidroxipropilo).

10 Recientemente Bacceti ha puesto a punto otros diversos
monómeros del tipo de uretano-acrilato que tienen más utili-
dad que los sistemas anaerobios. Uno de estos monómeros, des-
crito en nuestra solicitud de patente estadounidense copen-
diente número de serie 546.250, presentado el 3 de Febrero
de 1975, comprende un polibutadien-poliol o poliamina termi-
15 nado en uretano-acrilato. Otro monómero afin, descrito en
la solicitud de patente estadounidense copendiente número de
serie 557.740, presentada el 12 de Marzo de 1975, comprende
un poli(metilen)éter-poliol terminado en uretano-acrilato.
Todavía otro monómero afin, descrito en la solicitud de pa-
20 tente estadounidense copendiente número de serie 557.564,
presentada el 12 de Marzo de 1975, comprende un poli(alqui-
len)éter-poliol injertado con vinilo y terminado en uretano-
acrilato.

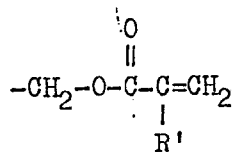
25 La gran ventaja de los monómeros de Gorman y colabora-
dores y Bacceti antes mencionados es que curan formando lo
que puede considerarse como uniones adhesivas resistentes
"estructurales". Sin embargo, una limitación fundamental de
la utilidad de los monómeros de Gorman y colaboradores ha
sido el deterioro de sus propiedades de resistencia en esta-
30 do curado por exposición prolongada a temperaturas elevadas,

1 v.g. 250°F (121°C) o mayores. Los monómeros de Baccei presen-
tan una resistencia considerablemente mayor a la degradación
térmica pero todavía no son totalmente satisfactorios para
todas las aplicaciones.

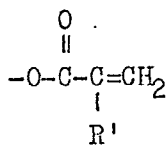
5 Malofsky, en la solicitud de patente estadounidense
copendiente número de serie 513.609, presentada el 10 de Oc-
tubre de 1974, describe el uso de aditivos terminados en gru-
pos maleimida y nádicico para uso en la mejora del comporta-
miento a alta temperatura del dimetacrilato de bisfenol A
10 etoxilado así como de los diacrilatos de alquilenglicol de
fórmula general:



15 donde R representa un radical seleccionado entre el grupo
formado por hidrógeno, alquilo inferior de 1 a 4 átomos de
carbono, hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono y



20 donde R' es un radical seleccionado entre el grupo formado
por hidrógeno, halógeno y alquilo inferior de 1 a 4 átomos
de carbono; R'' es un radical seleccionado entre el grupo
formado por hidrógeno, -OH y



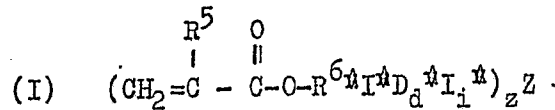
25 donde m es un número entero igual a 1 como mínimo, v.g. de
1 a 8 o más, por ejemplo de 1 a 4; n es un número entero
30 igual a 1 como mínimo, por ejemplo de 1 a 20 o más y p es

1 0 ó 1. Sin embargo, las enseñanzas de Malofsky no se extienden a los uretanos-acrilatos y no reconocen las ventajas particulares que se obtienen con estos últimos monómeros.

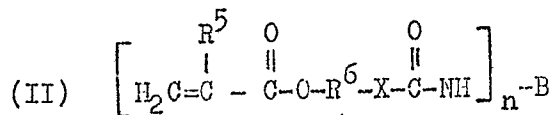
COMPENDIO DE LA INVENCION

5 De acuerdo con esta invención, se proporciona una composición adhesiva y obturadora con una resistencia considerablemente aumentada a temperaturas elevadas y mayor resistencia a la degradación térmica, así como propiedades a la temperatura ambiente generalmente mejoradas. Esta composición
10 está constituida por una mezcla de:

(a) un monómero correspondiente a una cualquiera de las siguientes fórmulas:



20 donde R⁵ está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, cloro y radicales metilo y etilo; R⁶ es un radical orgánico divalente seleccionado entre el grupo formado por alquileo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno y naftileno; I es un radical poli-isocianato; D es un radical polioliol o poliamina aromático, heterocíclico o cicloalifático; Z es un radical polioliol o poliamina, polimérico o copolimérico; z es un número entero correspondiente a la valencia de Z; d es 1 ó 0; e i es cero cuando d es cero y si no es igual a un número inferior en una unidad al número de átomos de hidrógeno reactivo de D; y el asterisco (*) representa un ligando uretano o ureido; o

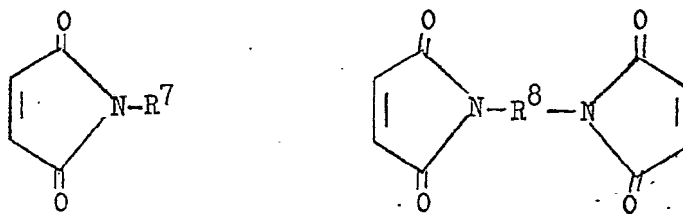


30 donde n es un número entero de 2 a 6 aproximadamente; B es

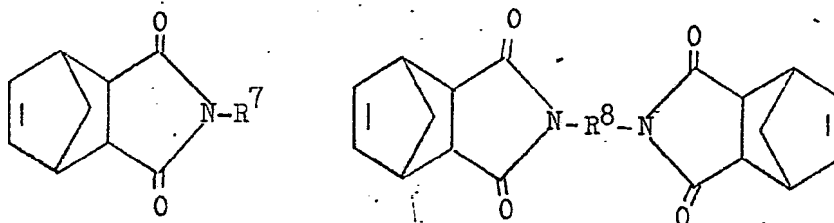
1 un radical orgánico polivalente seleccionado entre el grupo
formado por radicales alquilo, alquenilo, cicloalquilo, ciclo-
alquenilo, arilo, aralquilo, alcarilo y heterocíclicos, sus-
tituídos y no sustituídos; X está seleccionado entre el grupo
5 formado por -O- y -N-, donde R² está seleccionado entre el
grupo formado por hidrógeno y alquilo inferior de 1 a 7 áto-
mos de carbono; y R⁵ y R⁶ tienen el significado dado anterior-
mente;

(b) un aditivo seleccionado entre el grupo formado por:

10



15



20

donde R⁷ y R⁸ están seleccionados entre el grupo formado por alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y heterociclos y

(c) un iniciador de radicales libres de la polimerización por radicales libres.

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, después colocar dichas superficies en contacto hasta que la composición ha curado.

30

1

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Las sustancias polimerizables útiles en esta invención comprenden una amplia variedad de monómeros o prepolímeros terminados en uretano-acrilato. Por este último término se entienden las sustancias polimerizables derivadas de la reacción de uno cualquiera de una amplia variedad de polioles o poliaminas con poli-isocianatos. En el sentido utilizado aquí, el término "acrilato" incluye los homólogos metílico, etílico y halogenados del mismo.

5

10

LOS MONOMEROS Y PREPOLIMEROS

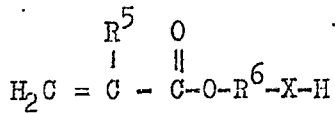
Los monómeros y prepolímeros preferidos son los descritos por Gorman y colaboradores y Baccei. Estos serán descritos ahora con más detalle.

15

La preparación de los monómeros de Gorman y colaboradores implica la reacción de un éster acrilato de alquilo o de arilo, monofuncionalmente sustituido, conteniendo un átomo de hidrógeno activo en el sustituyente funcional. Este material monofuncional terminado en acrilato se hace reaccionar con un poli-isocianato orgánico en proporciones adecuadas para convertir la totalidad de los grupos isocianato en grupos uretano o ureido. Los ésteres acrilato de alquilo y arilo monofuncionales son preferiblemente los acrilatos y metacrilatos que contienen grupos funcionales hidroxilo o amino en su porción no acrílica. Los ésteres acrílicos adecuados para uso en esta invención son los de fórmula:

20

25

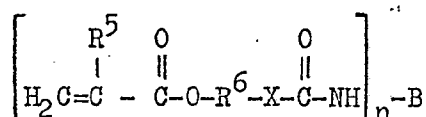


donde X está seleccionado entre el grupo formado por -O- y

30



1 R² está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno y
alquilo inferior de 1 a 7 átomos de carbono; R⁵ es un miem-
bro seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, cloro
5 y radicales metilo y etilo; y R⁶ es un radical orgánico di-
valente seleccionado entre el grupo formado por alquileno
inferior de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno y naftileno.
Mediante reacción apropiada con un poli-isocianato, estos
grupos forman un monómero obturador de la siguiente fórmu-
la general:



donde n es un número entero de 2 a 6 aproximadamente; B es
un radical orgánico polivalente seleccionado entre el grupo
15 formado por radicales alquilo, alquenilo, cicloalquilo, ci-
cloalquenilo, arilo, aralquilo, alcarilo y heterocíclicos,
sustituídos y no sustituídos y R⁵, R⁶ y X tienen los signifi-
cados dados anteriormente.

Los productos conteniendo grupos hidroxilo y amina ade-
cuados para uso en la preparación de los productos monoméri-
cos anteriores están ilustrados, aunque no limitados, por ma-
20 teriales tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de
hidroxietilo, metacrilato de aminoetilo, metacrilato de 3-hi-
droxipropilo, metacrilato de aminopropilo, acrilato de hidro-
xihexilo, metacrilato de terc-butilaminoetilo, metacrilato
25 de hidroxioctilo y similares.

Los poli-isocianatos que pueden ser utilizados en la
preparación de estos monómeros, así como de otros monómeros
y prepolímeros de esta invención, se describen con más detalle
30 más adelante. Para estos fines, los poli-isocianatos orgáni-

1 cos preferidos son los di-isocianatos de alqueni-
res, los di-isocianatos de cicloalqueni-
tos aromáticos que contienen más de 8 átomos de carbono y pre-
feriblemente de 15 a 30 átomos de carbono, como, por ejemplo,
5 di-isocianato de octametileno, di-isocianato de durenó y
4,4'-difeníl-di-isocianato.

Las proporciones en las cuales pueden combinarse las
sustancias reaccionantes pueden variar algo; sin embargo,
generalmente se prefiere emplear las sustancias reaccionantes
10 en cantidades químicamente equivalentes o en un ligero exceso,
v.g. un exceso de un equivalente del poli-isocianato. En el
sentido utilizado aquí, la expresión "cantidades químicamen-
te equivalentes" se refiere a la cantidad necesaria para pro-
porcionar un grupo isocianato por grupo hidroxil o amino.

15 Las reacciones pueden llevarse a cabo en presencia o
ausencia de diluyentes. Preferiblemente se emplean diluyentes
entre los que se encuentran los hidrocarburos, como los hi-
drocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por
ejemplo benceno, tolueno, ciclohexano, hexano, heptano y
20 similares, pero si se desea también pueden utilizarse benefi-
ciosamente otros diluyentes como metilisobutilcetona, diamil-
cetona, metacrilato de isobutilo y metacrilato de ciclohe-
xilo, especialmente cuando se desea una compatibilidad comple-
ta con el sistema obturador.

25 La temperatura empleada en la reacción también puede
variar entre amplios límites. Cuando los componentes se com-
binan en cantidades aproximadamente equivalentes químicamen-
te o con un ligero exceso del reactivo isocianato, las tempe-
raturas útiles pueden variar entre la ambiente o más baja,
30 v.g. 10°C a 15°C, hasta temperaturas de 100 a 175°C. Cuando

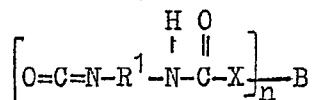
1 reaccionan los isocianatos más sencillos, es preferible com-
binar los componentes a la temperatura ambiente o próxima a
ella, por ejemplo a temperaturas comprendidas entre 20° y
5 30°C. En la preparación de los aductos de isocianato de alto
peso molecular utilizando un exceso de isocianato, las sus-
tancias reaccionantes pueden combinarse a la temperatura am-
biente y preferiblemente pueden ser calentadas a temperatu-
ras comprendidas entre unos 40°C y 150°C. Se ha observado
que las reacciones efectuadas a unos 90-120°C transcurren
10 con bastante suavidad.

Los otros monómeros de esta invención pueden consi-
derarse copolímeros de bloque de un componente, polimeriza-
bles (prepolímeros), que contienen segmentos rígidos y fle-
xibles. Esto se consigue mediante la unión química de "pre-
15 polímeros" precursores que son posteriormente "terminados"
con una función acrilato, v.g. metacrilato. Por consiguiente,
en una realización preferida, se hace reaccionar un segmento
alquilen-éter-diol polimérico "flexible" de peso molecular
relativamente bajo con un exceso molar de un di-isocianato
20 "rígido" como toluen-di-isocianato o metilen-di-isocianato
(4,4'-di-isocianato-difenilmetano), formando con ello ligan-
dos de uretano. Antes de reaccionar con el diol, es preferi-
ble hacer reaccionar el di-isocianato en exceso con otro ra-
dical rígido que contenga por lo menos 2 átomos de hidrógeno
25 activo, como en los 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
contienen anillos aromáticos, heterocíclicos o cicloalifáti-
cos. Si están implicados varios segmentos, deben estar uni-
dos por fusión de los anillos o por un número mínimo de áto-
30

1 mos de carbono (v.g. 1-2 si son lineales o 1-8 aproximadamen-
te si son ramificados) o por heteroátomos de manera que la
flexión de los segmentos sea muy pequeña o nula. Por el tér-
mino "segmento flexible" se entiende un segmento que contie-
5 ne el radical "Z" aquí descrito. En el radical flexible pue-
de haber presentes grupos funcionales colgantes entre los
que se encuentran los grupos aromáticos, heterocíclicos y ci-
cloalifáticos, entre otros y también pueden incorporarse ra-
mificaciones siempre que no se produzca una interferencia
10 sustancial con el carácter necesariamente flexible del seg-
mento ni se produzca degradación de las propiedades de la re-
sina curada aquí descrita.

Son ilustrativos de los poli-isocianatos empleados en
la preparación de los monómeros, entre otros, el fenil-di-
15 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'-díciclohexilmetano-di-isociana-
to, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, ciclohexilen-di-
20 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 utili-
zados son los poli-isocianatos rígidos de peso molecular ma-
yor, obtenidos por reacción de poliaminas que contienen gru-
25 pos amino terminales, primarios y secundarios, o alcoholes
polihídricos, por ejemplo los alcanopoliolés, cicloalcano-
polioliés, alquenopolioliés y cicloalquenopolioliés como glice-
rol, etilenglicol, bisfenol A, bisfenol A sustituido y simi-
lares, con un exceso de cualquiera de los isocianatos antes
30 descritos. Estos uretano-ureido-poli-isocianatos de peso mo-

1 lecular mayor pueden ser representados por la fórmula:



5 donde R¹ es un radical orgánico seleccionado entre el grupo formado por radicales alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, aralquilo y alcarilo, de 2 a unos 20 átomos de carbono, sustituidos y no sustituidos; y X, B y n son los definidos anteriormente.

10 Como se ha indicado antes, el di-isocianato se hace reaccionar preferiblemente con otro segmento rígido que comprende un compuesto aromático, heterocíclico o cicloalifático que contiene como mínimo 2 átomos de hidrógeno activos, preferiblemente diaminas y todavía mejor dioles. Los compuestos adecuados son 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano (es decir, bisfenol A), 4,4'-isopropilidendiciclohexanol (es decir, bisfenol A hidrogenado), bisfenol A etoxilado, bisfenol A propoxilado, 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)butano, 3,3-(4,4'-dihidroxidifenil)pentano, α,α' -(4,4'-dihidroxidifenil)-p-di-isopropilbenceno, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dioles bicíclicos y tricíclicos como 4,8-bis(hidroximetil)-triciclo [5.2.1.0^{2,6}]decano, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, hidroquinona, resorcinol, 2,2(4,4'-dihidroxidifenil)sulfona y 4,4'-oxidifenol, entre otros, así como los derivados halogenados de los anteriores, como bisfenol A etoxilado tetrabromado. Estos compuestos cíclicos también pueden estar sustituidos con grupos reactivos o no reactivos tales como grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente. Esta reacción puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre la ambiente y unos 180°C, preferiblemente alrededor de 40-120°C, según las sustancias

15

20

25

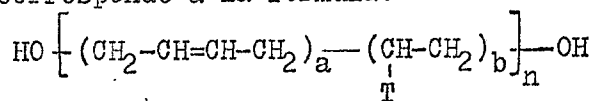
30

1 reaccionantes específicas seleccionadas. A las temperaturas
más bajas, puede ser conveniente el uso de los catalizadores
corrientes. Si se desea pueden utilizarse diluyentes no reac-
tivos.

5 El producto poli-isocianato así formado se hace reac-
cionar con un compuesto polimérico que contenga en cada extre-
mo de la cadena un grupo funcional conteniendo un átomo de
hidrógeno reactivo, preferiblemente en un grupo hidroxilo.

10 Uno de los compuestos poliméricos preferidos es un
polibutadienpoliol o copolibutadienpoliol. Aunque ambas con-
figuraciones 1,2 ó 1,4 del butadieno pueden experimentar las
reacciones implicadas en esta invención, se prefiere con mu-
cho la última configuración debido a la superioridad de las
15 propiedades del sistema curado en las formulaciones de esta
invención. Así, el polibutadieno o copolibutadieno utilizado
debe contener más de alrededor del 50 %, preferiblemente como
mínimo alrededor del 70 % y todavía mejor como mínimo alre-
dedor del 80 % de la configuración 1,4. Las técnicas para la
preparación de este material son conocidas y en el mercado
20 existen varios materiales adecuados.

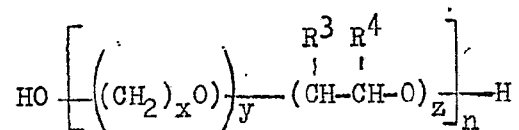
La fracción 1,4- de los butadiendiolos utilizados en
esta invención corresponde a la fórmula:



25 donde a puede variar entre 0,65 y 1,0 aproximadamente, prefe-
riblemente entre 0,75 y 0,85 aproximadamente; b puede variar
entre 0 y 0,35 aproximadamente, de preferencia entre 0,25 a
0,15 aproximadamente; n puede variar aproximadamente entre
5 y 150, de preferencia entre 10 y 85 aproximadamente y T es
30 hidrógeno o un radical orgánico derivado de compuestos tales

1 como estireno y sus derivados más sencillos, acrilatos y me-
tacrilatos de alquilo inferior y acrilonitrilo, siendo espe-
cialmente preferido este último. Naturalmente, T debe ser
seleccionado de manera que no interfiera sustancialmente con
5 las propiedades comunicadas por el resto de la molécula.
Cuando b no es cero, el porcentaje en peso del resto comonóme-
ro al que se refiere b debe constituir menos de alrededor del
40 % del radical copolimérico total y preferiblemente menos
de alrededor del 30 %.

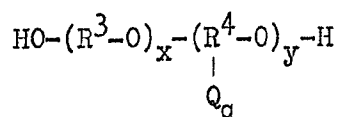
10 Otro compuesto polimérico preferido con el que puede
reaccionar el producto poli-isocianato es un poli(metilen)-
éter o copoli(metilen)éter que responde a la fórmula:



15 donde x es un número entero de 1 a 8 aproximadamente, y es un
número entero de 0 a 20 aproximadamente, z es un número ente-
ro de 0 a 10 aproximadamente y n es un número entero de 1 a
100 aproximadamente. Preferiblemente, x es 2 a 6 aproxima-
20 damente, y es 1 a 5 aproximadamente, z es 0 a 2 y n es 3 a 60
aproximadamente. Todavía mejor, x es 4 a 6 aproximadamente,
y es 1 a 2, z es 0 a 1 y n es 5 a 40 aproximadamente. R³ y
R⁴ pueden ser hidrógeno, radicales alquilo inferior de 1 a
unos 3 átomos de carbono, radicales cicloalifáticos, ciclo-
25 alquénílicos o aromáticos que contienen hasta alrededor de
8 átomos de carbono y radicales heterocíclicos que contienen
hasta unos 8 átomos de carbono/heteroátomos. También es muy
conveniente que el glicol sea de orden lineal para conseguir
un alto grado de flexibilidad en el segmento. Los polioles
30 lineales adecuados serían el poli(tetrametilen)éter-glicol y

1 el poli(etilen)éter-glicol, entre otros. Los polioles ramifi-
cados representativos son el poli(1,2-propilen)éter-poliol
y poli(1,2- ó 1,3-butilen)éter-glicol. La preparación y pro-
piedades de los polioles de estos tipos están descritos en
5 la literatura, v.g. Saunders, J.H. y Frisch, K.C., "Polyuretha-
nes-Chemistry and Technology", Interscience, New York, New
York (1963).

Todavía otro compuesto polimérico preferido con el que
puede reaccionar el producto poli-isocianato es un polímero de
10 injerto derivado de esqueletos de poli(alquilen)éter-poliol
al que se han injertado monómeros o polímeros vinílicos, Los
polímeros de injerto responden a la fórmula estructural:



15 donde R³ y R⁴ son radicales alquenilo y/o alquenilo ramifica-
do 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, alquenilo o alquinilo,
lineales o ramificados, radicales aromáticos, cicloalifáticos
20 o heterocíclicos, conteniendo de 2 a unos 12 pero preferiblemen-
te de 4 a unos 10 átomos de carbono/heteroátomos; x puede os-
cilar entre 0 y 200 aproximadamente, de preferencia entre 10
y 100 aproximadamente; y puede oscilar entre 1 y 100 aproxi-
madamente, de preferencia entre 1 y 50 aproximadamente y q
25 puede oscilar entre 1 y 400 aproximadamente, preferiblemente
entre 1 y 200 aproximadamente. Los radicales vinilo preferi-
dos, es decir, Q, derivan de acrilonitrilo, estireno, meta-
crilato de metilo, acetato de vinilo, acrilato de etilo, clo-
30 ruro de vinilo y cloruro de vinilideno, entre los que son

1 especialmente preferidos el acrilonitrilo y el estireno. Los
radicales alquilen-éter preferidos son los derivados del óxi-
do de 1,2-propileno, óxido de etileno y óxido de tetrametile-
no. Se sobreentiende que el término "vinilo" incluye la insa-
5 turación colgante (v.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).

Los segmentos de polímero de injerto anteriores y su
preparación han sido descritos por Kuryla y colaboradores
10 en Journal of Cellular Plastics, "Polymer/Polyols, a New
Class of Polyurethane Intermediates", Marzo 1966, cuya des-
cripción se incorpora aquí por referencia, así como Frisch
y colaboradores, "Advances in Urethane Science and Techno-
logy", Vol. 2, pág. 9 y siguientes, Technomic Publishing Co.,
15 Inc., Westport, Connecticut (1971). Los segmentos de polí-
mero de injerto se preparan típicamente por polimerización
in situ de un monómero vinílico en solución en un poliol lí-
quido para producir una dispersión fina y habitualmente bas-
tante estable de la porción polimérica del poliol. Los llama-
20 dos "polímeros/polioles" resultantes se encuentran en el mer-
cado en forma de dispersión, vendidos por la Union Carbide
Corp., New York, New York (bajo el nombre comercial de "Niax"
poliol) y por la BASF - Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan
(vendido bajo el nombre comercial de "Pluracol").

25 En general, el procedimiento para la preparación de
la dispersión de polímero/poliol consiste en agregar gradual-
mente una parte de monómero vinílico a una mezcla agitada de
4 partes de poliol y alrededor de 0,05 partes de iniciador
peroxy (v.g. peróxido de benzoilo), a una temperatura de
30 80°C o más. Posteriormente el monómero que no ha reaccionado

1 puede ser separado por destilación a vacío. Naturalmente, es-
te ejemplo no pretende ser limitativo; las cantidades y las
condiciones de reacción apropiadas variarán con los materia-
les específicos implicados y se encuentran al alcance del
5 experto en la técnica.

Se observará en lo que antecede que los polímeros/po-
lioles anteriores comprenden una mezcla de dos especies reac-
tivas, a saber, el polioliol injertado y el polioliol no injertado
así como cualquier compuesto vinílico residual que no se ha-
ya injertado (v.g. poli(acrilonitrilo)). Aunque las especies
10 injertadas pueden separarse de la dispersión, por técnicas
bien conocidas con disolventes, en forma de material sólido,
esto no es necesario para los fines de esta invención. De
hecho, la dispersión de polímero/polioliol constituye la sustan-
cia reaccionante preferida ya que tiende a proporcionar el
15 prepolímero subsiguiente que está al mismo tiempo "cargado"
(por la resina injertada sólida) y "plastificado" (por el
polioliol). Si se deseara separar el polioliol injertado, podría
ser redispersado, naturalmente, en un disolvente apropiado
20 (preferiblemente en un disolvente inerte) para su posterior
reacción para formar los prepolímeros de esta invención. Así,
se sobreentiende que el espíritu y alcance de esta invención
incluyen el uso de la dispersión natural de polímero/polioliol
y de una dispersión o solución independientemente preparada
25 de las especies de polioliol injertado propiamente dicho.

La viscosidad de las dispersiones de polímero/polioliol
útilsen esta invención cubre amplios límites, típicamente des-
de alrededor de 500 a 10.000 cps (medida a 25° utilizando un
viscosímetro Brookfiel RTV). Aunque no se considera que la
30 viscosidad sea un parámetro crítico en la preparación subsi-

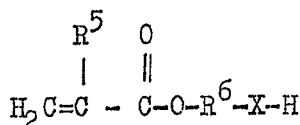
1 guiente del prepolímero, se prefieren las viscosidades más
bajas (es decir, alrededor de 500 a 4000 cps, medidas como
se ha dicho antes), ya que suelen dar lugar a prepolímeros
con viscosidades correspondientemente bajas lo que constitu-
5 ye una clara ventaja en ciertas aplicaciones del prepolíme-
ro (v.g. como adhesivo para retener un cojinete sobre un eje).

Los diversos compuestos poliméricos que acabamos de
describir, y que tienen grupos funcionales que contienen
un hidrógeno activo, se hacen reaccionar con el poli-isociana-
10 to en proporciones tales que el poli-isocianato está presen-
te en un exceso molar sobre la concentración de los grupos
que contienen hidrógeno activo. De esta forma, se garantiza
un producto con un grupo -NCO en cada extremo del segmento
poliódico. El exceso molar de poli-isocianato puede variar
15 entre 0,05 y 6 aproximadamente.

Esta reacción puede llevarse a cabo a temperaturas
comprendidas aproximadamente entre la ambiente y unos 150°C,
preferiblemente entre 40°C y 120°C. Después de la adición
del diol flexible, se requieren alrededor de 0,1 a 30 horas
20 para completar la reacción dentro del intervalo de tempera-
tura preferido. La reacción también puede ser catalizada si
así se desea y pueden utilizarse diluyentes no reactivos para
controlar la viscosidad.

El producto de la reacción anterior se hace reaccionar
25 con un equivalente molar, preferiblemente un exceso molar,
sobre el contenido en grupos -NCO, de un éster acrílico o
metacrílico que contiene un grupo hidroxilo o amino en su por-
ción no acrílica. Esto da lugar a un monómero adhesivo/obtu-
rador o, más exactamente, a un prepolímero terminado en am-
30 bos extremos con funciones acrilato o metacrilato. Los éste-

1 res adecuados para uso en esta invención corresponden a la fórmula



5 donde X, R⁵ y R⁶ son los definidos anteriormente.

Los materiales que contienen hidroxilo o amino adecuados están ilustrados aunque no limitados, por ejemplo, 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, del derivado totalmente hidrogenado de bisfenol A, de ciclohexildiól y similares.

15 La reacción puede ser efectuada en presencia o ausencia de diluyentes. Preferiblemente se emplean los diluyentes entre los que se encuentran los hidrocarburos, tales como los 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

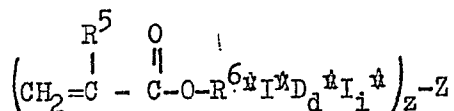
25 La temperatura empleada en la reacción también puede variar entre amplios límites. Cuando los componentes se combinan en cantidades aproximadamente equivalentes químicamente, las temperaturas útiles pueden variar entre la ambiente o más baja, v.g. 10 a 15°C, y temperaturas de 100 a 180°C. Cuando reaccionan los aductos de isocianatos más sencillos,

30

1 es preferible combinar los componentes a la temperatura am-
biente o próxima a ella, por ejemplo a temperaturas compren-
didas entre 20 y 30°C. A las temperaturas de reacción más
5 bajas se prefiere utilizar un catalizador. Cuando reaccionan
los aductos de isocianato de peso molecular mayor, se prefie-
ren las temperaturas más altas, v.g. alrededor de 40 a 150°C.

Se observará que los aductos terminados en acrilato
de esta invención pueden ser preparados por procedimientos
distintos de los descritos anteriormente. Así, por ejemplo,
10 el compuesto poli-isocianato puede hacerse reaccionar con un
hidroxiacrilato adecuado y este aducto puede hacerse reaccio-
nar con un polímero adecuado que contenga el hidrógeno reac-
tivo necesario.

Estos prepolímeros monoméricos de uretano-acrilato
15 totalmente preparados de esta invención, que se preparan a
partir de los polioles y poliaminas de Baccei, descritos an-
teriormente, corresponden a la fórmula:



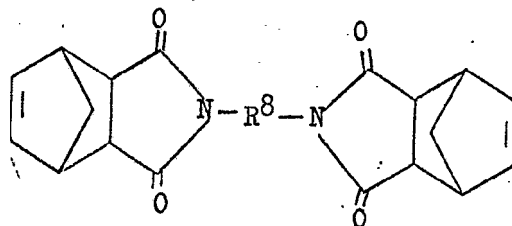
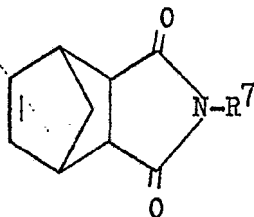
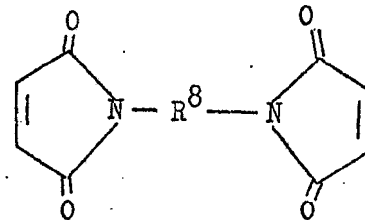
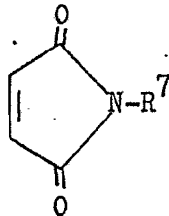
20 donde R⁵ y R⁶ son los definidos anteriormente; I es un radi-
cal poli-isocianato; D es un radical poliol o poliamina aro-
mático, heterocíclico o cicloalifático, preferiblemente un
diol y todavía mejor un diol de un compuesto cicloalifático o
aromático; Z es un radical poliol o poliamina polimérico o
25 copolimérico como ya se ha descrito; z es un número entero
correspondiente a la valencia de Z; d es 1 ó 0; e i es 0
cuando d es 0 y si no es igual a una unidad menos que el nú-
mero de átomos de hidrógeno reactivo de D. En el sentido uti-
lizado aquí, el asterisco (*) indica un ligando uretano

1 (-NH-COO-) o ureido (-NH-CO-NH-).

El término "uretano-acrilato", ya se utilicen al ha-
cer referencia a los monómeros de Baccei o de Gorman y cola-
boradores se refiere a cualquier especie polimerizable ter-
minada en acrilato (v.g. terminada en metacrilato) y en la
5 que cualquier grupo acrilato (es decir, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{R}^6$ en
 $\begin{array}{c} | \quad || \\ \text{R}^5 \quad \text{O} \end{array}$
cualquiera de las fórmulas anteriores) está conectado al res-
to de la molécula por un ligando uretano o ureido y a la
funcionalidad de este grupo.

10 EL ADITIVO TERMICO

Además de los monómeros y prepolímeros antes descri-
tos, el segundo material requerido para esta invención es un
aditivo que puede ser descrito como terminado en maleimida
15 o un radical nádico y que responde a cualquiera de las si-
guientes estructuras:



La naturaleza exacta de R^7 y R^8 no es crítica para
los fines de esta invención y puede ser cualquier radical or-
gánico que no contenga ningún grupo que afecte adversamente
a la composición para los fines aquí descritos. En el caso
30 más corriente, R^7 y R^8 están seleccionados entre el grupo

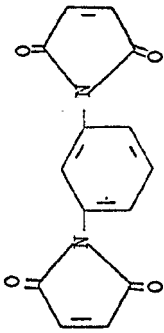
1 formado por alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alca-
rilo, cualquiera de los cuales puede ser excepcionalmente
radicales grandes, v.g. conteniendo hasta unos 200 átomos de
5 carbono o más; preferiblemente contienen de 6 a unos 100 áto-
mos de carbono y todavía mejor de 6 a unos 50 átomos de car-
bono. R^7 y R^8 también pueden contener ligandos éter así como
ligandos azufre y nitrógeno. R^7 y R^8 , además, pueden contener
ramificaciones y pueden estar sustituidos con halógenos o ra-
dicales alquilo inferior de 1 a unos 6 átomos de carbono.

10 Parece que los beneficios de esta invención se consi-
guen fundamentalmente mediante la acción de la insaturación
del anillo de imida. Por lo tanto, se sobreentiende que R^7 y
 R^8 pueden estar constituidos por radicales relativamente com-
plicados, con la única condición de que no contengan funcio-
15 nes que interfieran con el comportamiento del aditivo para
su fin pretendido. La concentración útil para este aditivo
es alrededor de 1 a 80, preferiblemente alrededor de 5 a 35
y todavía mejor alrededor de 5 a 50 % del peso de la composi-
ción total.

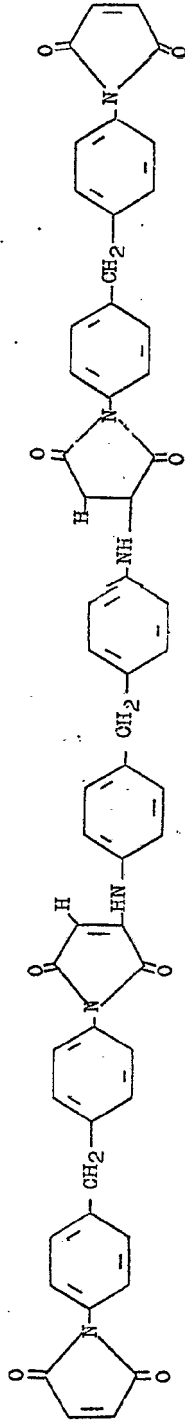
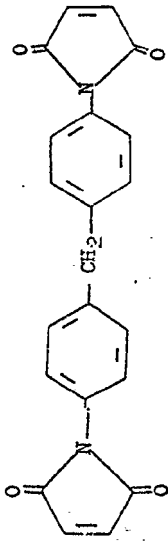
20 Los aditivos de esta invención pueden ser preparados
por procedimientos descritos en la patente estadounidense
3.562.223. Son típicos de estos aditivos los vendidos bajo los
los nombres comerciales de "Keramid" y "M-3" por Rhodia,
Inc., New York, New York, y "HVA-2" por E.I. du Pont de
25 Nemours & Co., Wilmington, Delaware. Los aditivos preferidos
son la bis-maleimida del m-diaminobenceno, las bis-maleimidias
de las diversas metilendianilinas y los productos de reacción
de diaminas con un exceso molar de bis-maleimidias. Se pre-
fieren especialmente las siguientes estructuras:

30

(I) (m-fenilendimaleimida)



(II) (bis-maleimida de metilendianilina)



(III) (estructura idealizada derivada de la reacción de 1 mol de metilendianilina con 2 moles de una bis-maleimida de metilendianilina)

1

5

10

15

20

25

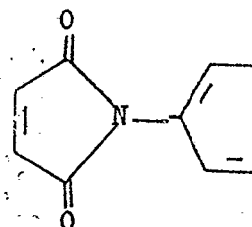
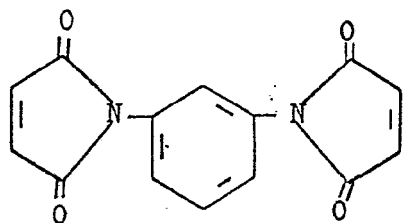
30

1

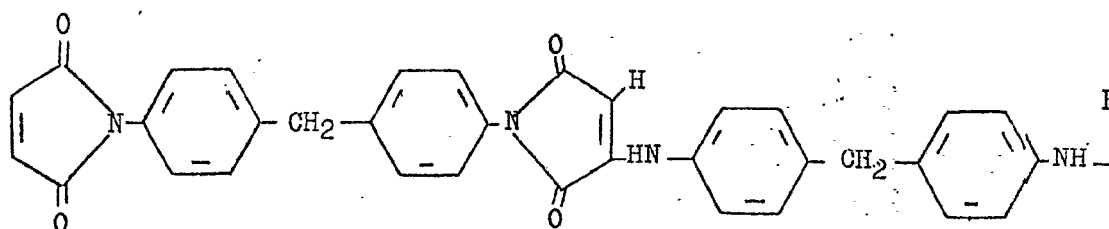
(I) (m-fenilendimaleimida)

(II)

5



10



15

(III) (estructura idealizada derivada de la reacción de 1 mol de me
bis-maleimida de metilendianilina)

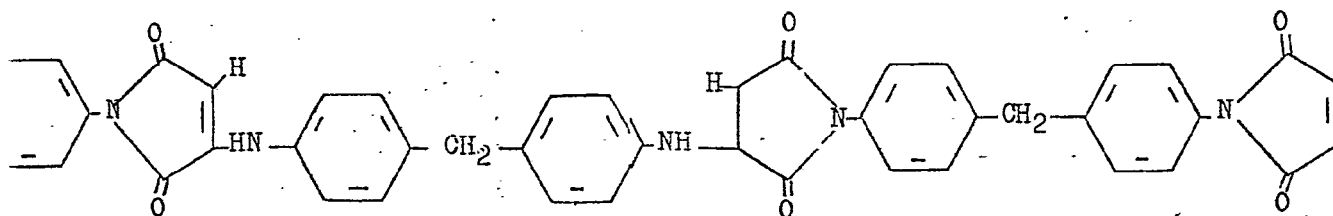
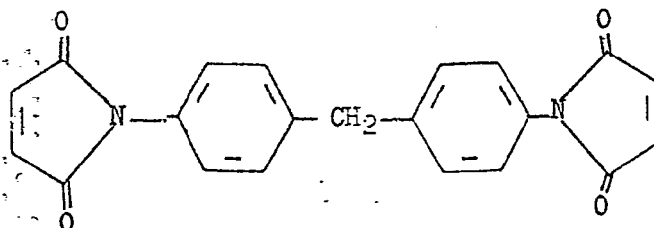
20

25

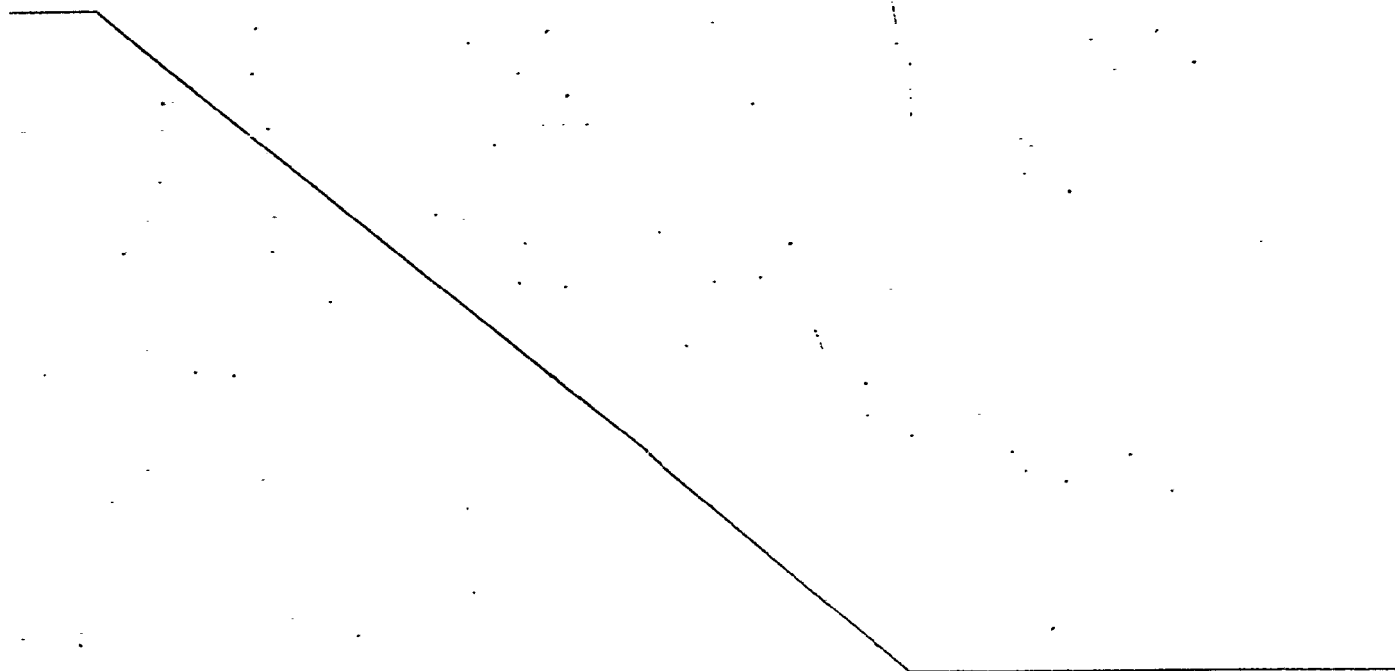
30

a)

(II) (bis-maleimida de metilendianilina)



izada derivada de la reacción de 1 mol de metilendianilina con 2 moles de una metilendianilina)



1 Los aditivos de esta invención suelen mejorar por lo
menos cuatro propiedades de la composición curada, depen-
diendo el grado y la naturaleza de la mejora del monómero o
prepolímero específico empleados. Estas mejoras consisten
5 en una mayor resistencia a la degradación de una unión adhe-
siva causada por los efectos oxidantes producidos a tempera-
turas elevadas, una mayor resistencia de la unión o junta a
temperaturas elevadas, una mayor resistencia de la unión o
10 junta a la temperatura ambiente y con frecuencia también una
mejora de la resistencia de curado obtenida en condiciones
de curado a la temperatura ambiente. El carácter exacto del
mecanismo de la mejora no se conoce bien. Sin desear quedar
ligados por ninguna teoría particular, parece ser que los
aditivos de esta invención tienden a copolimerizarse con los
15 monómeros o prepolímeros, tendiendo con ello a terminar el
efecto molecular de "situación activa" que parece caracte-
rizar a la degradación térmica. Se cree que la mejora de la
resistencia en caliente es debida al aumento de la temperatu-
ra de transición vítrea producido por esta copolimerización.

20 Las composiciones de esta invención curan formando una
resina dura y tenaz mediante un mecanismo de radicales li-
bres, utilizando uno cualquiera de una amplia variedad de
iniciadores peroxi conocidos. Son ilustrativos de estos ini-
ciadores los peróxidos de diacilo como peróxido de benzoilo;
25 peróxidos de dialquilo como peróxido de di-terc-butilo; peró-
xidos de cetona como peróxido de metiletilcetona y perésteres
que se hidrolizan fácilmente, v.g. peracetato de terc-butilo,
perbenzoato de terc-butilo, diperftalato de di-terc-butilo,
etc. Una clase especialmente útil de iniciadores peroxi son
30 los hidroperóxidos orgánicos tales como hidroperóxido de

1 cumeno, hidroperóxido de metiletilcetona, hidroperóxido de
terc-butilo, etc. Entre éstos, se prefiere especialmente el
hidroperóxido de cumeno. Los iniciadores deben ser utiliza-
5 dos a una concentración de alrededor del 0,01 al 10 % del
peso de la formulación total, preferiblemente alrededor de
0,1 a 5 % en peso. Otra clase útil de iniciadores son los
generadores de radicales libres activados por ultravioleta,
que contienen grupos carbonilo, como acetofenona, benzofe-
10 nona y los éteres de benzoína. Los iniciadores UV adecuados
están descritos en nuestra solicitud de patente estadounidense
se copendiente número de serie 356.689, presentada el 2 de
Mayo de 1973. También pueden utilizarse mezclas de inicia-
dores.

15 Las formulaciones adhesivas y obturadoras de esta inven-
ción pueden ser preparadas, si se desea, con diluyentes reac-
tivos que sean capaces de copolimerizarse con estos prepolí-
meros. Son típicos de estos diluyentes los acrilatos de hi-
droxialquilo como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hi-
droxipropilo y los correspondientes compuestos metacrílicos,
20 incluidos el metacrilato de ciclohexilo y el metacrilato de
tetrahidrofurfurilo. También pueden utilizarse otros dilu-
yentes reactivos insaturados como estireno y acrilonitrilo.
Cuando se emplean, la concentración de estos diluyentes de-
be ser inferior a alrededor del 60 % en peso y preferiblemen-
25 te alrededor del 40 al 10 %.

También se sobreentiende que la composición curable de
esta invención puede ser formulada también como composición
en dos partes. En este caso, el iniciador o una combinación
de iniciadores puede constituir una segunda parte que se com-
30 bina con la primera parte, monomérica, en el punto de uso.

1 Así, el monómero puede ser aplicado a una de las superfi-
cies que han de ser unidas y el iniciador puede ser aplica-
do a la segunda superficie, juntando después ambas superfi-
cies. Análogamente, puede aplicarse un acelerante independien-
5 temente como segunda parte a una de las superficies que han
de ser unidas, v.g. en forma de imprimación. Las imprimacio-
nes adecuadas son las descritas en la patente estadouniden-
se 3.625.930 de Toback y colaboradores y especialmente las
del tipo de tiourea descritas en la solicitud de patente es-
10 tadounidense copendiente número de serie 323.689, presentada
el 15 de Enero de 1973. Estas imprimaciones son ventajosamente
aplicadas en forma de pulverización a partir de una solu-
ción diluida en un disolvente, a una o a las dos superfi-
cies que han de ser unidas.

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

20 Las composiciones de esta invención pueden ser formula-
das 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 esta-
dounidense 3.043.820 de Kriebel, entre otros, utilizando ini-
25 ciadores de la clase de hidroperóxidos. Estas formulaciones
anaerobias también pueden incluir ventajosamente acelerante
de la polimerización como imidas orgánicas (v.g. sulfimida
benzoica) y aminas primarias, secundarias y terciarias e
inhibidores estabilizantes de las familias de la quinona o
30 hidroquinona. Los acelerantes se emplean generalmente a

1 concentraciones inferiores al 10 % en peso y los inhibidores
a concentraciones de alrededor de 10 a 1000 partes por mi-
llón. Cuando se preparan como formulaciones anaerobias, las
5 composiciones de esta invención tienen la ventaja de su esta-
bilidad a largo plazo y de su capacidad de curar a la tempe-
ratura ambiente por exclusión del oxígeno, por ejemplo entre
las roscas a juego de una tuerca y un tornillo o las super-
ficies yuxtapuestas de un cojinete y un eje. La velocidad de
10 curado anaerobio puede ser aumentada por aplicación de ca-
lor moderado, v.g. hasta unos 150°C.

Los siguientes ejemplos constituyen ilustraciones espe-
cíficas de diversos aspectos de esta invención y en modo algu-
no son limitativos de la misma.

EJEMPLO 1

15 Este ejemplo ilustra dos formulaciones adhesivas anaero-
bias típicas utilizando cualquiera de las resinas prepolimé-
ricas o mezclas de las mismas descritas en las secciones an-
teriores.

Formulación (a)

20 Con buena agitación, se añaden 4,6 g de metacrilato de
hidroxipropilo (un disolvente co-reactivo) a 79 g de la solu-
ción de producto de resina prepolimérica (al 70-75 % en só-
lidos). Después se añade con agitación una suspensión de
25 0,38 g de sacarina en 3,8 g de dimetacrilato de trietilen-
glicol. Posteriormente se añaden 5,6 g de ácido acrílico
(mejorador de la adhesión) y 2,8 g de hidroperóxido de cume-
no (CHP) y se continúa agitando durante 1 hora aproximadamen-
te. Si se desea pueden agregarse cantidades menores de esta-
bilizantes, acelerantes, espesadores, plastificantes y simi-
30

1 lares, como es sabido en la técnica. Se agregan cantidades
variables de un aditivo de alta temperatura, de acuerdo con
los ejemplos dados más adelante, de manera que las composi-
5 ciones finales contengan de 5 a 75 % del aditivo de alta tem-
peratura. Este último se agita fuertemente con la mezcla du-
rante un periodo de 1 a 24 horas.

Formulación (b)

10 Con buena agitación, se añaden 23,9 g de metacrilato de
hidroxipropilo a 70 g de las resinas prepoliméricas. Poste-
riormente se añaden con agitación 2,9 g de ácido acrílico,
2,7 g de CHP y 0,3 g de tributilamina, a lo largo de un pe-
riodo de 1 hora aproximadamente. Si se desea pueden agregar-
se cantidades menores de estabilizantes, acelerantes, espe-
santes, plastificantes y similares, como es sabido en la
15 técnica. Se agregan cantidades variables de un aditivo de
alta temperatura, de acuerdo con los ejemplos dados más ade-
lante, de manera que la concentración del aditivo a alta tem-
peratura oscile en las composiciones finales entre 5 y 75 %.
El aditivo a alta temperatura se agita fuertemente con la
20 mezcla durante un periodo de 1 a 24 horas.

EJEMPLO 2

25 Se preparan formulaciones adhesivas anaerobias de acuer-
do con el Ejemplo 1 utilizando algunos de los prepolímeros
de uretano-metacrilato (soluciones al 70-75 % en dimetacri-
lato de trietilenglicol al 20-25 %) descritos en secciones
anteriores y designados en la Tabla I. En la siguiente Ta-
bla I, las "Estructuras Generales" abreviadas son deducidas
como sigue:

1	<u>Prepolímeros</u>	<u>Descripción de la estructura general</u>
5	A	Producto de reacción de dos moles de metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con un mol de metilen-bis-fenilisocianato (MDI).
10	B	Mezcla de (a) un producto de reacción de dos moles de un producto de reacción de HPMA con toluen-di-isocianato (TDI) con un mol de bis-fenol A hidrogenado (HBPA) y (b) un producto de reacción de x moles de un producto de reacción de metacrilato de hidroxietilo (HEMA) y TDI con un polipropilen-óxido-poliol en una relación de a/b de 2/1 aproximadamente.
15	C	Producto de reacción de dos moles de un producto de reacción de HPMA, TDI y HBPA con un mol de un butadieno/acrilonitrilo-diol.
20	D	Producto de reacción de dos moles de un producto de reacción de HPMA, TDI y HBPA con un mol de un poli(tetrametilen)éter-diol con un peso molecular de 2000 aproximadamente.
25	E	Producto de reacción de dos moles de un producto de reacción de HPMA y MDI con 1 mol de un poli(tetrametilen)éter-diol con un peso molecular de 650 aproximadamente.
30	F	Producto de reacción de dos moles de un producto de reacción de HPMA, TDI y HBPA con un mol de una dispersión en un polipropilen-óxido-poliol de un polipropilen-óxido-poliol al que se ha injertado un copolímero de estireno y acrilonitrilo.

TABLA I

Prepolí- meros	Formulación (del Ejemplo 1)	Estructura general
A	a	$(\text{HPMA})_2^{\ddagger} \text{MDI}$
B	b	mezcla de: $(\text{HPMA}^{\ddagger} \text{TDI})_2^{\ddagger} \text{HBPA}$ y $(\text{HEMA}^{\ddagger} \text{TDI})_x^{\ddagger}$ Polipropileno-óxido-poliol en una relación aproximada de 2/1 respectivamente.
C	a	$(\text{HPMA}^{\ddagger} \text{TDI}^{\ddagger} \text{HBPA}^{\ddagger} \text{TDI})_2^{\ddagger} \text{P(BD-CN)}$
D	a	$(\text{HPMA}^{\ddagger} \text{TDI}^{\ddagger} \text{HBPA}^{\ddagger} \text{TDI})_2^{\ddagger} \text{PTME 2000}$
E	a	$(\text{HPMA}^{\ddagger} \text{MDI})_2^{\ddagger} \text{PTME 650}$
F	a	$(\text{HPMA}^{\ddagger} \text{TDI}^{\ddagger} \text{HBPA}^{\ddagger} \text{TDI})_2^{\ddagger} \text{PS injer-tado-PAN/PPO}$

Utilizando las formulaciones anteriores, se realizaron varios ensayos físicos. El ensayo de cizallamiento por tracción con solapamiento fue realizado por el método ASTM D-1002-65. Este ensayo consiste en adherir entre sí las superficies superpuestas de dos tiras experimentales de acero tratado con un chorro de arena. Se estira de los extremos de las muestras así montadas con un dispositivo de medida como el aparato Instron y se mide la resistencia al desgarramiento por tracción de la unión. El cizallamiento por compresión, determinado de acuerdo con la norma militar MIL-R-46082A(MR), mide 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 casquillo a juego. Después se mide la fuerza requerida para expulsar a presión el perno del casquillo en un aparato Instron o equivalente.

EJEMPLO 3

Este ejemplo pone de manifiesto las espectaculares mejoras conseguidas en las resistencias a la temperatura ambiente y en caliente (400°F, 204°C), obtenidas con las formulaciones adhesivas y Kerimid 601 (K-601) en la proporción de 82 partes de formulación adhesiva y 18 partes de K-601. Estas composiciones se aplicaron a unos pernos y casquillos de acero que después se montaron y dejaron curar durante 1 hora a 200°F (93°C). Después se dejaron enfriar a la temperatura ambiente. La mitad se ensayaron a la temperatura ambiente y la otra mitad se equilibró a 400°F (204°C) durante 75 minutos y se ensayó a esa temperatura. Los pernos se comprimieron para sacarlos de los casquillos utilizando un aparato Instron. La Tabla II contiene los resultados en libras por pulgada cuadrada (kg/cm²) de resistencia al cizallamiento por compresión.

TABLA II

Prepolímero	Resistencia al cizallamiento por compresión, psi (kg/cm ²)	
	Temperatura ambiente	400°F (204°C)
A	3405 (239,3)	1115 (78,3)
A+K-601	4535 (318,7)	1815 (127,5)
B	3120 (219,3)	155 (10,8)
B+K-601	4460 (313,5)	345 (24,2)
C	3625 (254,8)	995 (69,8)
C+K-601	4720 (331,8)	1710 (120,2) (1590 ^a) (111,7)
D	4150 (291,7)	315 (22,1)
D+K-601	4555 (320,2)	555 (39,0)
E	4045 (284,3)	310 (21,7)
E+K-601	4565 (320,9)	895 (62,9)
F	4100 (288,2)	
F+K-601	4510 (317,0)	

^a con 18 % de m-fenilendimaleimida en lugar de K-601.

1

EJEMPLO 4

La Tabla III pone de manifiesto la mejora del curado a la temperatura ambiente con las imprimaciones conocidas en la técnica. Los pernos y casquillos de acero se imprimaron antes de pegar con el adhesivo. El tiempo de curado fue de 24 horas a la temperatura ambiente.

5

TABLA III

Resistencia al cizallamiento por compresión, psi (kg/cm²)

<u>Prepolímero</u>	<u>"Imprimación T"[†]</u>	<u>"Acelerante 750"[†]</u>
E	2250 (158,1)	1765 (123,3)
E+K-601	2470 (173,6)	2120 (149,0)
F	1935 (135,9)	1355 (95,2)
F+K-601	2950 (207,4)	2905 (203,3)

10

[†] Vendido por Loctite Corporation, Newington, Connecticut.

15

EJEMPLO 5

Este ejemplo pone de manifiesto la excelente retención de la fuerza adhesiva cuando se agrega K-601 a una de las formulaciones. Los adhesivos se utilizaron para unir pernos y casquillos de acero (curados a 200°F (93°C), durante 1 hora). Las muestras unidas fueron envejecidas térmicamente a 450°F (232°C), enfriadas a la temperatura ambiente y ensayadas.

20

25

30

1

TABLA IV

Resistencia al cizallamiento por compresión, psi (kg/cm²), semanas a 450°F (232°C)

Prepolímero	Condiciones del ensayo	Resistencia al cizallamiento por compresión, psi (kg/cm ²), semanas a 450°F (232°C)				
		0	1	2	3	4
5 C	Ambiente	3630 (255,2)	1655 (116,3)	950 (66,7)	400 (28,1)	110 (7,7)
	400°F(204°C)	705 (49,5)	630 (44,2)	235 (16,5)	215 (15,1)	35 (2,4)
C+18% K-601	Ambiente	4665 (327,9)	3635 (255,5)	2185 (153,5)	635 (44,6)	390 (27,4)
	400°F(204°C)	1305 (91,7)	1190 (83,6)	835 (58,7)	440 (30,9)	180 (12,6)

10

EJEMPLO 6

15

20

25

30

En las dos tablas siguientes se proporciona evidencia adicional de la retención de las resistencias estructurales a temperaturas elevadas mediante las formulaciones más un aditivo de esta invención (K-601). El adhesivo se utiliza para unir unas muestras de cizallamiento con solapamiento de acero (imprimadas con "Acelerante 750" y curadas durante 24 horas a la temperatura ambiente) La formulación adhesiva estaba constituida por 75 partes de prepolímero B (conteniendo también alrededor de 15 % de un plastificante de poliéster de butilenglicol-ácido adípico) y 25 partes de K-601.

1

TABLA V

Resistencia al cizallamiento por tracción,
psi, (kg/cm²)

Tiempo envejecimiento, temperatura	Resistencia al cizallamiento por tracción, psi, (kg/cm ²)	
	2 mils (0,051 mm)	20 mils (0,510 mm)

5

1 semana, 350°F (177°C)	640 (44,9)	1040 (73,1)
2 semanas, "	470 (33,0)	770 (54,1)
4 semanas, "	725 (50,9)	710 (49,9)
6 semanas, "	740 (52,0)	800 (56,2)
8 semanas, "	680 (47,8)	760 (53,4)

10

1 semana, 450°F (232°C)	600 (42,1)	750 (52,7)
2 semanas, "	500 (35,1)	590 (41,4)
3 semanas, "	470 (33,0)	680 (47,8)
4 semanas, "	440 (30,9)	650 (45,6)
6 semanas, "	440 (30,9)	610 (42,8)
8 semanas, "	80 (5,6)	710 (49,9)

15

20

La formulación "A" con Kerimid fue utilizada para adherir entre sí unas tuercas y tornillos de acero de 3/8-16. Las muestras se envejecieron a 400°F (204°C) o 450°F (232°C) durante los tiempos indicados, pero se ensayaron a la temperatura ambiente. La Tabla VI da la resistencia "ruptura/prevalente" en pulgadas-libras. La resistencia a la "ruptura" es la torsión requerida para producir el primer movimiento entre la tuerca y el tornillo. La resistencia "prevalente" es la torsión requerida para desatornillar la tuerca a 180° antes del punto de ruptura.

25

30

TABLA VI

Tiempo envejecimiento temperatura	Concentración de K-601, %		
	0	10	50
3 días, 400°F (204°C)	265/160 (305/184)	245/180 (282/207)	210/150 (242/173)
5 1 semana, "	230/135 (265/156)	240/205 (276/236)	125/175 (144/202)
2 semanas, "	90/85 (103/98)	135/130 (156/150)	195/230 (225/265)
3 semanas, "	80/70 (98/71)	235/125 (138/144)	125/120 (144/138)
10 3 semanas 400°F (204°C) + 1 semana, 450°F (232°C)	70/90 (81/103)	120/70 (138/81)	120/75 (138/86)
3 semanas, 400°F (204°C) + 5 semanas, 450°F (232°C)	suelto	10/25 (11/29)	20/10 (23/11)
3 semanas, 400°F (204°C) + 7 semanas, 450°F (232°C)		7/15 (8/17)	35/20 (40/23)
15 3 semanas, 400°F (204°C) + 9 semanas, 450°F (232°C)		1/7 (1,1/8)	5/3 (6/3,5)

EJEMPLO 7

Este ejemplo pone de manifiesto las excelentes propiedades de envejecimiento térmico de otro aditivo de esta invención (m-fenilendimaleimida, "HVA-2"). La formulación utilizada fue la "B" anterior. El adhesivo estaba constituido por 75 partes de la formulación B y 25 partes de HVA-2. El adhesivo se utilizó para unir muestras de desgarramiento con solapamiento de acero, que se curaron a 200°F (93°C) durante 1 hora y después se envejecieron a 400°F (204°C) o 450°F (232°C) y se ensayaron a la temperatura ambiente.

1

TABLA VII

Resistencia al desgarramiento con tracción, psi (kg/cm²)

<u>Tiempo</u>	<u>400°F (204°C)</u>	<u>450°F (232°C)</u>
1 semana	1120 (78,7)	640 (45,0)
3 semanas	690 (48,5)	450 (31,6)
4 semanas	830 (58,3)	360 (25,3)
5 semanas	845 (59,4)	140 (9,8)

5

EJEMPLO 8

10

Este ejemplo ilustra el efecto sobre las resistencias en caliente a 400°F (204°C) de concentraciones crecientes del aditivo de esta invención (m-fenilendimaleimida). Este efecto es ilustrado en la Tabla VIII. Unas muestras de cizallamiento con solapamiento de acero se pegaron con una formulación "B" conteniendo concentraciones de 0 a 50 % de la dimaleimida. El curado inicial se realizó a 200°F (93°C) durante 1 hora, después las muestras se equilibraron a 400°F (204°C) y se ensayaron a 400°F (204°C) para determinar la resistencia al desgarramiento por tracción (psi, kg/cm²).

15

20

TABLA VIII

Concentración de HVA-2, %

	<u>0</u>	<u>25</u>	<u>30</u>	<u>35</u>	<u>40</u>	<u>45</u>	<u>50</u>
Resistencia a 400°F (204°C), psi (kg/cm ²)	25 (1,7)	395 (27,7)	455 (31,9)	560 (39,3)	1585 (111,3)	1960 (137,8)	2185 (153,5)

25

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición curable, con propiedades térmicas mejoradas, que con-

30

1 siste en:

1) hacer reaccionar:

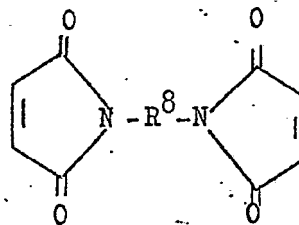
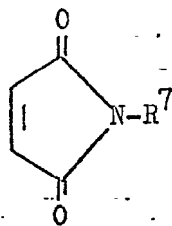
(a) una dispersión natural de polímero/poliol y una dispersión de poliol injertado, con

5 (b) un exceso molar de un poli-isocianato, a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 150°C aproximadamente, opcionalmente en presencia de un catalizador y un diluyente no reactivo;

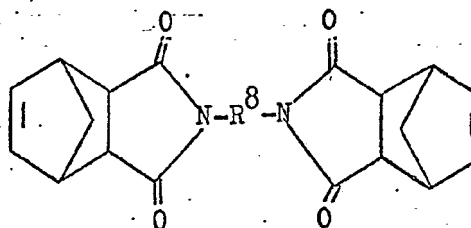
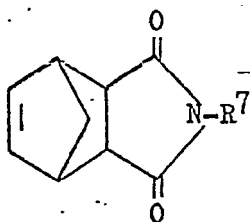
10 2) hacer reaccionar el producto de la etapa anterior con un exceso molar de un éster acrílico o metacrílico que contiene un grupo hidroxilo o amino en su porción acrílica;

3) combinar el producto de la etapa anterior con un aditivo seleccionado entre el grupo formado por:

15



20



25

donde R⁷ y R⁸ están seleccionados entre el grupo formado por radicales alquilo, cicloalquilo, aromáticos, aralquilo, alcarilo y heterocíclicos;

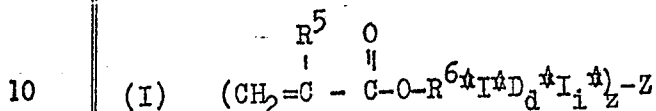
30

4) combinar el producto de la etapa anterior con

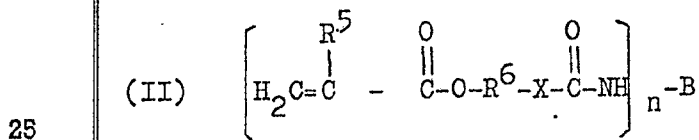
1 un iniciador de radicales libres de la polimerización por radicales libres; y

5 5) opcionalmente, combinar el producto de la etapa anterior con un disolvente orgánico y/o un acelerante de la polimerización.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el producto de la reacción 2) es un monómero correspondiente a una de las siguientes fórmulas:



15 donde R⁵ está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, cloro y radicales metilo y etilo; R⁶ es un radical orgánico divalente seleccionado entre el grupo formado por alquileo inferior de 1 a 8 átomos de carbono, fenileno y naftileno; I es un radical poliisocianato; D es un radical poliol o poliamina, aromático, heterocíclico o cicloalifático; Z es un radical poliol o poliamina polimérico o copolimérico; 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 igual a una unidad menos que el número de átomos de hidrógeno reactivo de D; y el asterisco (*) representa un ligando uretano o ureido;



30 donde n es un número entero de 2 a 6 aproximadamente; B es un radical orgánico polivalente seleccionado entre el grupo formado por radicales alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo, aralquilo, alcarilo y heterocíclicos, sustituidos y no sustituidos; X está seleccionado entre el grupo formado por -O- y $\begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{R}^2 \end{matrix}$, donde R² está selec-

1 cionado entre el grupo formado por hidrógeno y alquilo infe-
rior de 1 a 7 átomos de carbono; y R^5 y R^6 tienen el signi-
ficado dado anteriormente;

5 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, don-
de Z deriva de un polibutadien- o copolibutadien-poliol o
poliamina que comprende alrededor de 5 a 150 unidades buta-
dieno y contiene como mínimo alrededor del 70 % de las uni-
dades butadieno en la configuración 1,4.

10 4. Un procedimiento según la reivindicación 2, don-
de Z deriva de un poli(metilen)éter- o copoli(metilen)éter-
poliol.

5. Un procedimiento según la reivindicación 2, don-
de Z deriva de un poli(alquilen)éter-poliol al que se ha in-
jertado un polímero o copolímero vinílico.

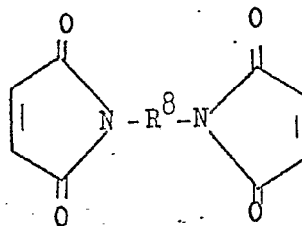
15 6. Un procedimiento según la reivindicación 2, don-
de I es un radical toluen-di-isocianato o metilen-bis-fenil-
isocianato.

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, don-
de D es un radical bisfenol A o bisfenol A hidrogenado.

20 8. Un procedimiento según la reivindicación 2, don-
de R^6 es un radical etilo o propilo.

9. Un procedimiento según la reivindicación 2, don-
de B es un radical cicloalquilo, arilo o aralquilo.

25 10. Un procedimiento según la reivindicación 2, don-
de el aditivo es



1 11. Un procedimiento según la reivindicación 10,
donde el aditivo es m-fenilendimaleimida.

5 12. Un procedimiento según la reivindicación 10,
donde el aditivo es una bis-maleimida de metilendianilina
o de oxi-dianilina.

 13. Un procedimiento según la reivindicación 10,
donde el aditivo es un producto de reacción de metilendia-
nilina con un exceso molar de una bis-maleimida de metilen-
dianilina.

10 14. Un procedimiento según la reivindicación 2,
donde el iniciador de radicales libres es un compuesto pe-
roxí o peréster.

 15. Un procedimiento según la reivindicación 14,
donde el iniciador es un peróxido de diacilo.

15 16. Un procedimiento según la reivindicación 14,
donde el iniciador es un hidroperóxido y la composición
presenta propiedades de curado anaerobio.

 17. Un procedimiento según la reivindicación 14,
que contiene un acelerante de la polimerización.

20 18. Un procedimiento según la reivindicación 17,
donde el acelerante es una imida o una amina.

 19. Un procedimiento según la reivindicación 2,
donde el iniciador de radicales libres es un iniciador ac-
tivado por la radiación ultravioleta.

25 20. Un procedimiento según la reivindicación 1,
que contiene un disolvente orgánico.

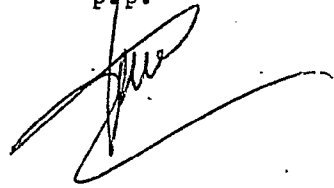
 21. Un procedimiento según la reivindicación 20,
donde el disolvente es un disolvente co-reactivo.

 22. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

1 UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
CURABLE CON PROPIEDADES TERMICAS MEJORADAS.

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

Madrid 12 de marzo de 1976
BERNARDO UNGRIA
p.p.



10

15

20

25

30

