



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES (19)  
(21)  
(22)

NUMERO
481.267
FECHA DE PRESENTACION
22 MAYO 1979

A2 (10)

PRIMER  
CERTIFICADO DE ADICION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
908.253	22 Mayo 1978	U.S.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C09H 3/10	447.102

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN

"Mejoras en el objeto de la patente 447.102, por Método para preparar una composición selladora anaeróbica"

(71) SOLICITANTE (S)

FELT PRODUCTS MFG. CO.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

7450 North McCormick Boulevard, Skokie, Illinois 60076, U.S.A.

(72) INVENTOR (ES)

Donald J. Mc Dowell y Purshottam S. Patel

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

EX-US-II

UNE A-4 MOD 8107

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

solicitado en España a favor de FELT PRODUCTS MFG. CO., de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 7450 North McCormick Boulevard, Skokie, Illinois 60076, U.S.A., por "Mejoras en el objeto de la patente 447.102, por Método para preparar una composición selladora anaeróbica"; con prioridad de la solicitud norteamericana 908.253 de fecha 22 Mayo 1978.

MEMORIA DESCRIPTIVAANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a la preparación de una composición monomérica líquida que tiene características de curado anaeróbico, esto es, una composición que sufre polimerización espontánea para pasar al estado sólido en ausencia de aire o de cantidades substanciales de oxígeno.

Se han formulado composiciones selladoras de este tipo general para adherir superficies metálicas enfrentadas muy próximas tales como uniones roscadas, para unir tuercas a pernos sin arandelas de bloqueo, ruedas dentadas a árboles, para que giren con los mismos y similares. Tales composiciones son composiciones monoméricas precatalizadas o prerreaccionadas que polimerizan en ausencia de oxígeno, pero cuyo curado es inhibido por el oxígeno. Mientras tales composiciones están almacenadas en recipientes parcialmente vacíos o en recipientes de plástico permeable al aire la

composición anaeróbica es contactada continuamente por cantidades de oxígeno suficientes para mantener la composición en un estado líquido no curado. Sin embargo, cuando una composición anaeróbica de este tipo general se dispone entre las superficies a adherir o a sellar y se excluye eficazmente el oxígeno atmosférico, es decir el aire, empieza la polimerización o curado de la composición, al cabo de un período de tiempo relativamente corto, y la composición fragua pasando al estado sólido. La polimerización en ausencia de aire es acelerada por contacto con metales activos.

Las composiciones anaeróbicas están en general formadas por monómeros de ésteres acrílicos polimerizables y por peróxido, hidroperóxido y otros iniciadores similares de la polimerización de aquéllos, junto con acelerantes de polimerización latente a base de aminas, amidas o imidas que no inician la polimerización sino que sólo aceleran la reacción de polimerización una vez ésta ha empezado. A fin de impedir la polimerización prematura del monómero, una práctica común ha consistido en incorporar, en las composiciones anaeróbicas, una pequeña cantidad de un estabilizante del tipo quinona que inhibe la polimerización de radicales libres. En las patentes US 2.895.950, 3.041.322, 3.043.820, 3.046.262, 3.203.941, 3.218.305, 3.300.547, 3.720.656, 3.957.561, 3.980.627 y otras se revelan composiciones anaeróbicas ilustrativas de la técnica anterior.

Algunas de las composiciones anaeróbicas hasta ahora conocidas no pueden utilizarse sobre superficies metá-

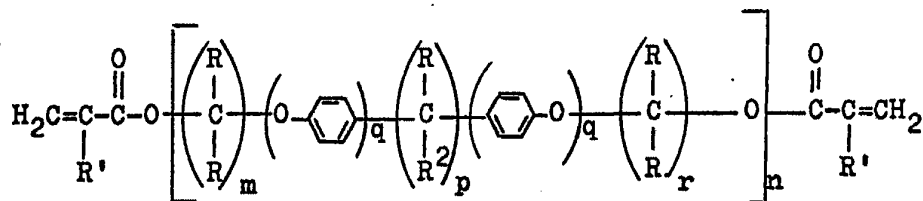
licas pasivadas, tales como de acero inoxidable, de acero recubierto con cadmio, de acero recubierto con zinc y similares, sin la aplicación previa de una imprimación, mientras que otras de tales composiciones, que son adecuadas para el uso con dichas superficies, tienden a fomentar la corrosión cuando se utilizan en superficies de acero ordinario. La composición preparada según la presente invención, por el contrario, puede utilizarse con superficies de acero inoxidable y de otros metales pasivos, así como con acero ordinario, para proporcionar una unión de una resistencia relativamente alta y sin que fomenten la corrosión. Además, la composición preparada según la presente invención tiene una toxicidad relativamente baja en comparación con otras composiciones selladoras anaeróbicas disponibles comercialmente.

#### Sumario de la invención

La presente invención provee a la preparación de una composición anaeróbica de alta resistencia que utiliza ciertas sales inorgánicas como iniciadores de polimerización para una mezcla de monómeros de ésteres poliacrílicos polimerizables que incluye por lo menos unos 15% en peso de un éster poliacrílico derivado de un compuesto del tipo bisfenol alcoxilado, en combinación con un modificador N-nitrosoamínico y con un acelerante de polimerización que puede ser una amina secundaria o terciaria, una N,N-di(alquilo inferior)amida de un ácido alifático monocarboxílico, una carboximida orgánica de un ácido policarboxílico, una sulfi-

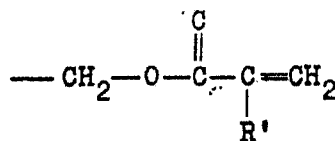
mida orgánica de un ácido carboxílico o mezclas de las anteriores. Además, se provee que se halle presente en la composición un inhibidor de polimerización del tipo quinona en una cantidad suficiente para retardar la polimerización de la mencionada mezcla de monómeros durante el almacenaje de la composición en presencia de aire.

Más particularmente y en su aspecto reivindicado la invención tiene por objeto unas mejoras en el objeto de la patente 447.102, por "Método para preparar una composición selladora anaeróbica", caracterizadas por la provisión de las etapas de: incorporar conjuntamente un sistema de monómeros de éster poliacrílico, un iniciador de sal inorgánica elegido del grupo formado por perclorato amónico, perclorato de metal alcalino, perclorato de metal alcalinotérreo, persulfato amónico, persulfato de metal alcalino y persulfato de metal alcalinotérreo, un acelerador y un inhibidor de polimerización; envejecer el producto formado durante un período de tiempo suficiente para desarrollar propiedades anaeróbicas; y eliminar sólidos del producto envejecido; estando constituido el sistema de monómeros por más de un éster poliacrílico de la fórmula general

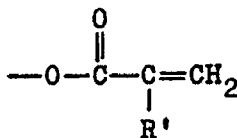


en la cual R es un miembro del grupo formado por hidrógeno,

alquilo que contiene de 1 a 4, inclusive, átomos de carbono, hidroxialquilo que contiene de 1 a 4, inclusive, átomos de carbono, y



5 R' es un miembro del grupo formado por hidrógeno, halógeno y alquilo que contiene de 1 a 4, inclusive, átomos de carbono; R<sup>2</sup> es un miembro del grupo formado por hidrógeno, alquilo que contiene de 1 a 4, inclusive, átomos de carbono, hidroxil y



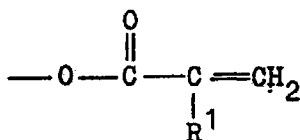
10 m es un entero que tiene un valor de por lo menos 1; n es un entero que tiene un valor de por lo menos 1; p es un entero que tiene un valor de 0 ó 1; q es un entero que tiene un valor de 0 ó 1; y r es un entero que tiene un valor de por lo menos 1; comprendiendo dicho sistema por lo menos un monómero de éster poliacrílico en que q = 0 y por lo  
15 menos un monómero de éster poliacrílico en que q = 1.

Según otra característica ventajosa, el sistema de monómeros incluye dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de bisfenol A etoxilado.

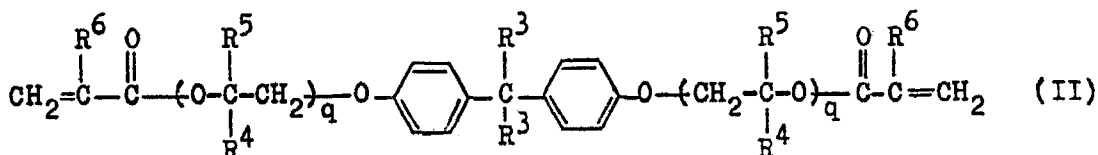
Según otra característica ventajosa, se incorpora



y



m es un entero que tiene un valor de por lo menos 1; n es un entero que tiene un valor de por lo menos 1; p es un entero que tiene un valor de 0 ó 1; y r es un entero que tiene un valor de por lo menos 1. Además, la mezcla de monómeros polimerizables incluye, en una cantidad que constituye por lo menos unos 15 por ciento en peso de la mezcla y preferentemente de unos 40 a unos 75 por ciento en peso de la mezcla, un éster poliacrílico de un compuesto del tipo bisfenol alcoxilado representado por la fórmula general



en la cual R<sup>3</sup> se elige del grupo formado por metilo, etilo, carboxilo e hidrógeno; R<sup>4</sup> se elige del grupo formado por hidrógeno, metilo y etilo; R<sup>5</sup> se elige del grupo formado por hidrógeno, metilo e hidroxilo; R<sup>6</sup> se elige del grupo formado por hidrógeno, cloro, metilo y etilo; y q representa un entero de 0 a 8.

Los monómeros ilustrativos típicos dentro del

alcance de la anterior fórmula I son los dimetacrilatos de etilenglicol tales como el dimetacrilato de trietilenglicol, el dimetacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de tetraetilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol y similares, el dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, el trimetacrilato de trimetilolpropano, el dimetacrilato de neopentilglicol y similares.

Los monómeros ilustrativos típicos dentro del alcance de la anterior fórmula II son el dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, el dimetacrilato de bisfenol C propoxilado, el dimetacrilato de bisfenol A propoxilado y similares.

Una mezcla particularmente preferida de monómeros polimerizables está constituida por desde unas 60 a unas 40 partes en peso de un dimetacrilato de etilenglicol, por ejemplo dimetacrilato de tetraetilenglicol, y por desde unas 40 a unas 60 partes en peso de un dimetacrilato del tipo bisfenol alcoxilado, por ejemplo dimetacrilato de bisfenol A etoxilado.

La incorporación del monómero derivado de un compuesto del tipo bisfenol alcoxilado en la mezcla de monómeros polimerizables proporciona varias ventajas inesperadas. En particular, las composiciones selladoras preparadas según la presente invención presentan menor toxicidad en comparación con las composiciones selladoras comerciales disponibles hasta ahora, mejor resistencia al calor, mejor resistencia física y también mejor comportamiento en superficies

metálicas pasivas.

Los monómeros polimerizables utilizados para formular las composiciones preparadas según la presente invención no precisan hallarse en estado puro sino que pueden comprender materiales de calidad comercial en los que se hallan presentes inhibidores de polimerización o estabilizantes tales como hidroquinona, benzoquinona, hidroquinona monometilética o similares.

Además, la mezcla de monómeros polimerizables en las composiciones selladoras preparadas según la presente invención puede contener también algunos ácidos libres tales como ácido acrílico, ácido metacrílico o similares, de modo que el número de ácido del constituyente monomérico sea mayor de cero. El número de ácido de los constituyentes monoméricos en las composiciones selladoras preparadas según la invención es usualmente de unos 0,005 a unos 0,05.

El iniciador a base de sal inorgánica debe hallarse presente en la composición selladora anaeróbica preparada según la invención en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización de los monómeros entre dos superficies a unir o adherir cuando tiene lugar la exclusión del aire, es decir en ausencia de una cantidad substancial de oxígeno. Los iniciadores a base de sales inorgánicas adecuados para la práctica de esta invención son los percloratos de amonio, de un metal alcalino y de un metal alcalinotérreo, así como los persulfatos de amonio, de un metal alcalino y de un metal alcalinotérreo. Los iniciadores a base de sales inorgá-

nicas ilustrativos son el persulfato de amonio, el perclorato de amonio, el persulfato sódico, el perclorato sódico, el persulfato potásico, el perclorato potásico, el perclorato lítico, el perclorato cálcico y el perclorato magnésico. El perclorato potásico es un iniciador preferido para las composiciones selladoras anaeróbicas preparadas según la presente invención.

Si bien algunos de los iniciadores a base de sales inorgánicas contemplados aquí son sólo escasamente solubles en los monómeros presentes, en la formación de las presentes formulaciones líquidas el inhibidor puede introducirse en forma finamente dividida o de polvo y en una cantidad en exceso y el exceso no disuelto y/o no reaccionado puede separarse luego por filtración. Alternativamente, el iniciador puede disolverse primero en el acelerante y la disolución resultante puede combinarse entonces con la mezcla de monómeros o puede utilizarse, si se desea, un disolvente auxiliar, químicamente inerte con respecto a los componentes de la formulación. Son ilustrativos de tales disolventes auxiliares el tetrahidrofurano, los alcoholes, el acetato de cellosolve y similares. Los disolventes auxiliares que pueden oxidarse para formar peróxidos orgánicos deben evitarse debido a que el sistema iniciador o catalizador presente no es un sistema peróxido o hidroperóxido y a que es indeseable en él la presencia de peróxidos o de hidroperóxidos.

Los mencionados iniciadores a base de sales inorgánicas son sustancias iónicas que están caracterizadas ade-

más por el hecho de que el componente del anión distinto del oxígeno tiene en cada caso un estado de oxidación atómica de +7 tal como lo define Mahn, Textbook of University Chemistry, pp. 223 et seq., Addison-Wesley Pub. Co. (1965).

5                   La cantidad específica de iniciador a base de sales inorgánicas utilizado en una composición selladora anaeróbica dada variará según el iniciador, el monómero y el acelerante o los acelerantes particulares que se utilicen. Preferentemente, la cantidad de iniciador presente

10                   en las composiciones selladoras anaeróbicas preparadas según esta invención puede ser de unas 0,005 a unas 15 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla monomérica. La cantidad utilizada de iniciador incluye la cantidad de

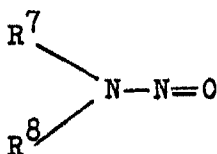
15                   iniciador presente como a tal en el producto final más cualquier cantidad de iniciador que pueda haber entrado en reacción química con otros componentes presentes. Los análisis de las composiciones anaeróbicas preparadas en cuanto al

20                   elemento catiónico del iniciador indican que el elemento catiónico se halla usualmente presente en una cantidad inferior a la estequiométrica con respecto al elemento del anión distinto del oxígeno. Al formar las composiciones según

25                   la invención es preferible añadir inicialmente un exceso del iniciador a base de sales inorgánicas y luego eliminar todos los sólidos no disueltos después de que se ha envejecido la composición. Durante la formación de las composiciones, el iniciador a base de sales inorgánicas puede añadirse a la composición en una cantidad de hasta unas 20 partes

en peso por 100 partes en peso de la mezcla de monómeros, preferentemente de unas 1 a unas 20 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.

5 El modificador previsto según la presente invención es una N-nitrosoamina. Estos compuestos se hallan comercialmente disponibles y pueden ser representados por la fórmula general



10 en la cual  $R^7$  y  $R^8$  pueden ser iguales o diferentes y pueden ser individualmente alquilo que contenga hasta unos 8 átomos de carbono, arilo, alcarilo y aralquilo que contenga de  
15 6 a unos 18 átomos de carbono y también pueden formar conjuntamente una cadena hidrocarbúrica bivalente de 2 a 12 átomos de carbono que, conjuntamente con el átomo de nitrógeno asociado, forme un anillo heterocíclico. Esta cadena hidrocarbúrica puede ser una cadena cicloalifática (por ejemplo cicloalquenileno o cicloalquileno) con o sin una estructura asociada de anillos contiguos fusionados que comparta átomos de carbono con la cadena cicloalifática.

20 Son ilustrativas de las N-nitrosoaminas contempladas por la presente invención las aminas dialquilsustituidas, por ejemplo N-nitrosodipropilamina, N-nitroso-N-etil-N-metilamina, N-nitroso-N-butil-N-metilamina, N-nitroso-N-butil-N-propilamina, N-nitrosodibutilamina, N-nitrosodiocetil-

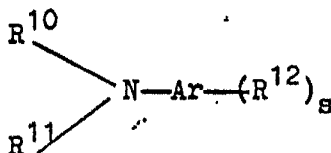
amina y similares, las aminas aromáticas, por ejemplo N-nitrosodifenilamina, N-nitroso-N-fenil-N-bencilamina, N-nitroso-N-metilanilina, N-nitroso-N-fenil-N-tolilamina, N-nitrosodibencilamina y similares, así como las aminas heterocíclicas, por ejemplo N-nitrosopiperidina, N-nitrosoaciridina, N-nitrosoacetidina, N-nitrosopirrolidina, N-nitrosohexametilamina, N-nitrosopirazol, N-nitrosoimidazol, N-nitrosoindol, N-nitrosocarbazol y similares.

El modificador a base de N-nitrosoamina puede hallarse presente en la composición en una cantidad de unas 0,03 a unas 1 parte en peso por 100 partes de la mezcla de monómeros, preferentemente de unas 0,075 a unas 0,9 partes en peso y, más preferentemente, de unas 0,075 a unas 0,3 partes en peso. En general, cuanto más viscosa es la composición selladora mayor es la cantidad presente de modificador.

Los acelerantes preferidos de polimerización a utilizar conjuntamente con los mencionados iniciadores de sales inorgánicas pueden ser una amina terciaria, una N,N-di(alquilo inferior)amida de un ácido alifático monocarboxílico, una carboximida orgánica de un ácido policarboxílico, una sulfimida orgánica de un ácido carboxílico o sus combinaciones, presentes en una cantidad suficiente para acelerar la polimerización de la mezcla de monómeros en ausencia de aire.

Las aminas terciarias ilustrativas son aminas alquil-, aril- y/o aralquilsubstituidas. Son típicas de las trialquilaminas la trietilamina, la tripropilamina,

la tributilamina y similares. Son particularmente deseables las N,N-dialquilarilaminas de la fórmula general



5 en la cual  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son grupos hidrocarbilo que contienen hasta unos 10 átomos de carbono, preferentemente alquilo inferior que contiene hasta 4 átomos de carbono, y en la cual Ar representa un núcleo aromático que puede ser fenilo o naftilo.  $R^{12}$  es un grupo hidrocarbilo que contiene hasta 5 átomos de carbono, preferentemente alquilo inferior o alcoxí que contiene hasta 4 átomos de carbono y s es un entero que tiene un valor de 0 a 5, inclusive, con la condi-  
10 ción de que, cuando  $R^{12}$  está en la posición orto del núcleo aromático, s tiene un valor mayor de 1. El acelerante preferido a base de N,N-dialquilarilamina es N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dietil-p-toluidina, N,N-dimetil-o-toluidina y  
15 similares.

El acelerante del tipo amina terciaria puede hallarse presente en la composición en una cantidad de unas 0,1 a unas 2 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla monomérica y, preferentemente, en una cantidad de  
20 unas 0,3 a unas 0,7 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla monomérica.

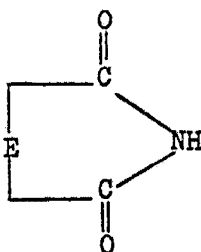
Son N,N-di(alquilo inferior)carboxamidas ilustrativas la N,N-dimetilformamida, la N,N-dietilformamida, la

N,N-dibutilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N,N-diethylpropionamida y similares.

5 El acelerante del tipo amida puede hallarse presente en la composición en una cantidad de unas 0,5 a unas 40 partes en peso por 100 partes de la mezcla monomérica y, preferentemente, en una cantidad de unas 5 a unas 20 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla monomérica. En general, cuanto mayor es la cantidad de acelerante del tipo amida presente en la composición selladora mayor es la velocidad de fraguado; sin embargo disminuye la resistencia límite a la ruptura.

10

Son carboximidias orgánicas de un ácido policarboxílico ilustrativas las que tienen la fórmula general

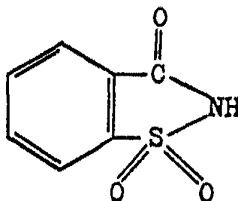


15 en la cual E representa un núcleo de cadena aromática o alifática derivado de un ácido policarboxílico. Los acelerantes ilustrativos a base de carboximida son succinimida, maleimida, malonimida, glutarimida, ciclohexildicarboximida, ftalimida, 1,2,4-bencentricarboximida, naftalimida, sus sales metálicas y similares.

20 El acelerante del tipo carboximida puede hallarse presente en la composición en una cantidad de unas 0,25 a unas 2 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla

monomérica y, preferentemente, en una cantidad de unas 0,5 a unas 2 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla monomérica.

5 Las sulfimidas orgánicas de un ácido policarboxílico ilustrativas se representan por medio de la fórmula general



Las sulfimidas ilustrativas son sulfimida benzoica, sal sódica de sulfimida benzoica y similares.

10 El acelerante del tipo sulfimida puede hallarse presente en la composición en una cantidad de unas 0,1 a unas 2 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla monomérica y, preferentemente, de unas 0,25 a unas 1 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla monomérica.

15 Un acelerante preferido es una combinación de una N,N-dialquilarilamina con un acelerante del tipo sulfimida, en particular una composición de sulfimida benzoica con N,N-dimetil-p-toluidina. Si se desea puede también combinarse con la misma un acelerante del tipo amida tal como N,N-dimetilformamida a fin de proporcionar tipos selladores  
20 de distinta resistencia límite. Las cantidades relativas preferidas de los componentes individuales en la anterior combinación acelerante, expresadas como partes en peso por

100 partes de los monómeros presentes son como sigue:

sulfimida benzoica : unas 0,25-1 partes en peso,

N,N-dimetil-p-toluidina: unas 0,3-0,7 partes en peso,

N,N-dimetilformamida : unas 0-10 partes en peso.

5                    Como se ha señalado anteriormente, se halla usualmente presente una pequeña cantidad de estabilizante, tal como de un estabilizante del tipo quinona, en las calidades comerciales de las mezclas monoméricas de ésteres poliacrílicos adecuadas para la preparación, según la invención, de  
10 las presentes composiciones selladoras. Sin embargo, las presentes composiciones selladoras deben contener una cantidad suficiente de un estabilizante adecuado para retardar la polimerización de los monómeros durante el almacenaje de la composición selladora en presencia de aire, de modo que a  
15 veces se suplementa la cantidad de estabilizante presente en las composiciones monoméricas comerciales. Por medio de la expresión "estabilizante del tipo quinona", tal como se utiliza en la presente memoria, se designan la quinona y sus derivados, tales como las benzoquinonas, las naftoquinonas,  
20 las hidroquinonas y similares. Los estabilizantes ilustrativos del tipo quinona son 1,4-benzoquinona, 2,5-dihidroxibenzoquinona, 2,5-difenil-p-benzoquinona, 1,2-naftoquinona, 9,10-antraquinona, monometileterhidroquinona, tetraclo-  
ro-p-benzoquinona, 2,3-dicloro-1,4-naftaquinona y similares.  
25                    La cantidad del estabilizante de tipo quinona en las composiciones selladoras anaeróbicas preparadas según la presente invención puede variar según la naturaleza del

acelerante que se utilice. En general, cuanto mayor es la actividad del acelerante más estabilizante debe hallarse presente en la formulación. Cuando se halla presente un estabilizante del tipo quinona, se halla usualmente presente en una cantidad de unas 50 a unas 200 partes en peso por millón de partes en peso de la mezcla monomérica (p.p.m.) o más. Preferentemente se hallan presentes de unas 75 p.p.m. a unas 150 p.p.m. del estabilizante del tipo hidroquinona o metiléterhidroquinona.

Para unas prestaciones óptimas de las composiciones selladoras anaeróbicas, la relación en peso del acelerante al iniciador en cualquier caso dado constituye también un factor que debe considerarse. La relación en peso total de acelerante a iniciador puede ser de unos 8400:1 a unos 1:150, respectivamente. Cuando el acelerante es una amina terciaria, la relación en peso de acelerante a iniciador puede ser de unos 400:1 a unos 1:60. Cuando el acelerante es una N,N-di(alquilo inferior)carboxamida, la relación en peso de acelerante a iniciador puede ser de unos 8000:1 a unos 1:30, respectivamente. En los casos en que el acelerante es una sulfonimida o una carboximida la relación en peso de acelerante a iniciador puede ser de unos 400:1 a unos 1:60, respectivamente. Sin embargo, cuando se utiliza como acelerante una mezcla de una N,N-dialquilarilamina y una sulfonimida, la relación de acelerante a iniciador puede ser de unos 800:1 a unos 1:45, respectivamente. La relación en peso de acelerante a modificador es preferentemente de

unos 130:1 a unos 1:3.

Los monómeros de calidad comercial que constituyen la mezcla polimerizable pueden polimerizar parcialmente con el reposo y como resultado de ello pueden desarrollar un contenido relativamente alto de gel. Ello puede detectarse disolviendo los monómeros individuales o la mezcla de monómeros en metanol anhidro y observando toda turbidez o precipitado que se produzca. En los casos en que se utilizan monómeros que tienen un contenido relativamente alto de gel para preparar composiciones selladoras anaeróbicas, las cantidades relativas de acelerante y de modificador se ajustan preferentemente al alza a fin de mejorar la vida en almacén de las composiciones selladoras producidas. En general, cuanto más alto es el contenido de gel observado en el ensayo con metanol mayor debe ser la cantidad del modificador a base de N-nitrosoamina que se halle presente en la composición. Sin embargo, debe observarse que la presencia de monómeros prepolimerizados en las composiciones selladoras anaeróbicas preparadas según la presente invención no es siempre indeseable en tanto las características de prestaciones así como las propiedades físicas de las composiciones selladoras pueden modificarse por regulación de la cantidad de prepolímero que se halla presente.

Según el uso final previsto para las composiciones selladoras puede hacerse variar su viscosidad. Una composición líquida de viscosidad relativamente baja y de buena tensión superficial que mejore la acción capilar es deseable

para unir superficies muy ajustadas o para sellar piezas  
preensambladas por medio de la penetración del sellador en-  
tre las superficies cooperantes. Por el contrario, cuando  
deben unirse superficies relativamente poco ajustadas o de-  
ben llenarse espacios vacíos, se prefieren composiciones  
5 que tengan una viscosidad relativamente alta o que tengan  
propiedades tixotrópicas. En general, las composiciones se-  
lladoras pueden tener una viscosidad del orden de unos 10  
a unos 8000 centipoises, determinada a temperatura ambiente  
10 utilizando un viscosímetro Brookfield a 5 revoluciones por  
minuto y provisto de husillo RV 1 para viscosidades de hasta  
2000 cp y RV 2 para viscosidades más altas.

Las características de viscosidad de la composi-  
ción selladora pueden ajustarse hasta el valor deseado utili-  
zando varios espesantes inertes tales como sílice ahumado  
15 o coloidal, metacrilato de polimetilo, caucho poliacrílico,  
butirato de acetato de celulosa, ftalato de dialilo y simila-  
res. También son adecuados los agentes espesantes reactivos  
tales como cloruro de polivinilo, caucho clorado, metacri-  
20 lato de tetrahidrofurfurilo y similares. Además, pueden tam-  
bién añadirse colorantes, plastificantes tales como ftalato  
de dioctilo y similares, agentes de desmoldeo tales como  
glicerina y similares y cargas inertes tales como escamas o  
polvo de tetrafluoroetileno y similares.

25 Las composiciones selladoras anaeróbicas se consti-  
tuyen mezclando primero una cantidad predeterminada de los  
monómeros polimerizables de ésteres poliacrilato y del ini-

ciador a base de sales inorgánicas. Después de ello se añade por lo menos una porción del acelerante (por ejemplo sulfimida benzoica) y la mezcla resultante se envejece hasta que se desarrollan propiedades anaeróbicas. Preferentemente, el acelerante añadido en esta etapa de constitución es del tipo que fomenta la disolución del iniciador en la mezcla.

El envejecido de la mezcla preparada puede realizarse a temperatura ambiente o a elevada temperatura. El período necesario de envejecido depende en cierto grado de la temperatura de envejecido, dado que en la composición se desarrollan propiedades anaeróbicas en un tiempo relativamente más corto a elevadas temperaturas. El período de envejecido es usualmente de unas 12 horas a unos 20 días según la temperatura. Son adecuadas temperaturas de envejecido de hasta unos 200°F (aprox., 93°C). A temperatura ambiente, las composiciones producidas se envejecen preferentemente durante 7-10 días. A elevadas temperaturas, por ejemplo de unos 120°F (aprox., 49°C), las composiciones se envejecen preferentemente durante aproximadamente 1 día. Después del envejecido, todos los materiales sólidos presentes en la composición anaeróbica preferida se separan por filtración o de otra forma, por ejemplo por centrifugación y decantación de la composición. Después del envejecido y de la separación de los sólidos no disueltos se añaden el modificador y el acelerante adicional (por ejemplo dimetil-p-toluidina) y la composición resultante se agita para producir una mezcla substancialmente homogénea que está lista para el uso.

La eficacia de la composición selladora anaeróbica puede valorarse por varios ensayos.

5 La vida en almacén de una composición selladora anaeróbica se determina manteniendo la composición en un frasco de polietileno de baja densidad y permeable al aire a una temperatura de  $120 \pm 3^{\circ}\text{F}$  (aprox.,  $49 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ ) y comprobando la composición para determinar el principio de la polimerización (gelación) a intervalos de 24 horas. Una composición selladora libre de gelación después de 10 días a  $120$   
10  $\pm 3^{\circ}\text{F}$  tendrá usualmente una vida en almacén, en condiciones normales de almacenado, de por lo menos un año.

El tiempo de fraguado y la resistencia límite de una composición selladora anaeróbica se determina por medio del ensayo de "apretado con los dedos" y del ensayo del par  
15 de bloqueo. Estos ensayos se realizan aplicando unas pocas gotas de la composición selladora a los filetes desnudos de un perno de acero no oxidado de  $3/8$  pulgada (aprox., 9,53 mm) que tiene 24 filetes por pulgada (aprox., 25,4 mm) (serie de rosca fina unificada US, ajuste de la clase 2) provisto de una tuerca desengrasada de  $3/8$  pulgada (FF-N-836).  
20 Tanto el perno como la tuerca se desengrasan en 1,1,1-tricloroetano. La tuerca se desenrosca por los filetes humedecidos hasta que el extremo de la tuerca queda a nivel con el extremo del perno y entonces se vuelve a enroscar hasta que el  
25 perno sobresalga de la tuerca en aproximadamente de  $1/8$  a  $3/16$  de pulgada (aprox., de 3 a 5 mm). De esta manera se asegura una cubrición completa por parte de la composición

selladora del área metálica en cooperación de enroscado.

Entonces se coloca un perno tratado de la anterior manera e invertido sobre una superficie nivelada y se deja reposar. De tanto en tanto la tuerca y el perno se comprueban para determinar si el sellador ha fraguado o no hasta el punto en que la tuerca está "apretada con los dedos" en el perno, es decir si la tuerca puede aún hacerse girar a mano con respecto al perno sin ayuda de una llave o de una herramienta similar. Se anota el período de tiempo necesario para alcanzar un fraguado de "apretado con los dedos" y se registra como tiempo de fraguado.

Unas 24 horas después de que la tuerca y el perno han alcanzado un fraguado de apretado con los dedos, la cabeza del perno se sujeta en un tornillo de banco con el vástago del perno dispuesto verticalmente. A la tuerca se le aplica una llave dinamométrica y se determinan los pares requeridos para desbloquear la tuerca (par de ruptura) y para hacer girar la tuerca después del desbloqueo (par de giro). El par de giro se registra como par medio necesario para hacer girar la tuerca en un cuarto de vuelta, media vuelta, tres cuartos de vuelta y una vuelta completa después de que la tuerca ha sido desbloqueada por aplicación del par de ruptura.

Las composiciones selladoras anaeróbicas comercialmente preferidas son las que presentan un tiempo de fraguado hasta el estado de apretado con los dedos inferior a unas 24 horas y un valor del par de ruptura o del par de giro

de 5 pulgadas-libras (aprox., 1 pulgadas-libras = 0,113 julios) o mayor.

La presente invención se ilustra además por medio de los siguientes ejemplos.

5 EJEMPLO 1: Composición selladora anaeróbica que contiene una mezcla de monómeros y un modificador a base de N-nitrosodifenilamina

Se constituyó una composición selladora anaeróbica utilizando una mezcla de monómero de dimetacrilato de tetra-  
10 etilenglicol (unas 58 partes en peso, conteniendo hidroquinona en una cantidad de unas 90 partes por millón de partes del monómero) y de monómero de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (unas 42 partes en peso, conteniendo monometil-  
15 eterhidroquinona en una cantidad de unas 300 partes por millón de partes del monómero), perclorato potásico (unas 0,32 partes en peso), sulfimida benzoica (unas 0,28 partes en  
20 peso), dimetil-p-toluidina (unas 0,35 partes en peso), N-nitrosodifenilamina (unas 0,087 partes en peso), butirato de acetato de celulosa (unas 4,9 partes en peso), ftalato de dioctilo (unas 37,6 partes en peso) y colorante. Inicialmente se produjo una mezcla de la mezcla de monómeros y del perclorato potásico, se añadió sulfimida benzoica y la mezcla se envejeció entonces a temperatura ambiente durante  
25 unos 10 días. Después de haber filtrado la mezcla envejecida se le añadieron la dimetil-p-toluidina, la N-nitrosodifenilamina y el resto de los constituyentes y se agitó todo. La composición producida se ensayó en cuanto al tiempo de fraguado y en cuanto a los pares de ruptura y de giro, utilizan-

do pernos y tuercas de acero de 3/8 pulgada. También se tomó el tiempo de gelación a 120°F.

El tiempo de fraguado resultó ser de unos 30 minutos y el tiempo de gelación a 120°F resultó ser superior a 10 días. Se halló que el par de ruptura era de 124 pulgadas/libras y que el par de giro era de 55 pulgadas/libras.

EJEMPLO 2: Actividad de composiciones selladoras que contienen N-nitrosoamina sobre superficies pasivas

Se preparó una composición selladora anaeróbica mezclando monómero de dimetacrilato de tetraetilenglicol (unas 60 partes en peso, conteniendo unas 90 p.p.m. de hidroquinona), dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (unas 40 partes en peso, conteniendo unas 300 p.p.m. de monometileterhidroquinona), perclorato potásico (unas 0,32 partes en peso), sulfimida benzoica (unas 0,3 partes en peso), dimetil-p-toluidina (unas 0,35 partes en peso), N-nitrosodifenilamina (unas 0,09 partes en peso), butirato de acetato de celulosa (unas 4 partes en peso) y colorante, substancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1. La composición resultante se ensayó en 24 pernos y tuercas de 3/8", fabricados de acero, de acero recubierto de zinc y de acero inoxidable. Los resultados de ensayo están compilados en la siguiente Tabla I.

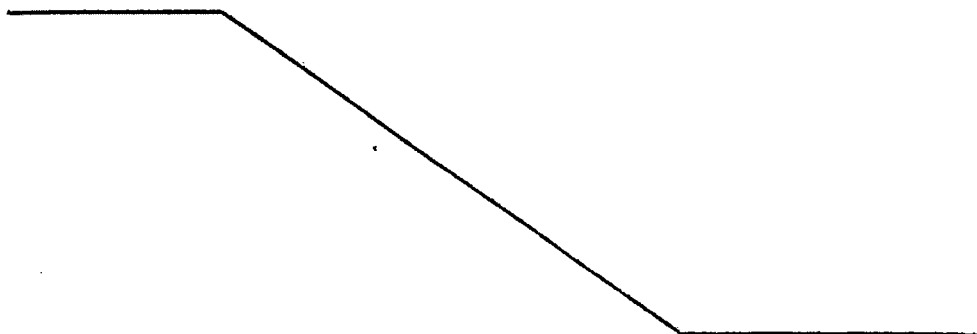


Tabla I

Actividad de la composición en superficies pasivas

Superficie de ensayo	Tiempo de fraguado h:min.	Par, pulgadas-libras	
		Ruptura	Giro
Acero	0:45	84	321
Acero recubierto con zinc	1:30	72	320
Acero inoxidable	0:45	48	247

Como puede verse de los anteriores resultados de ensayo, la composición selladora anaeróbica preparada según la presente invención es activa en superficies de acero inoxidable y de acero recubierto de zinc así como en superficies de acero. Además, no se observó corrosión alguna de la superficie de acero después de almacenaje durante 30 días a condiciones ambiente.

5 EJEMPLO 3: Sistemas anaeróbicos que utilizan una mezcla de monómeros

10 Se preparó una composición selladora anaeróbica substancialmente de igual manera que se ha indicado en el Ejemplo 1 utilizando un monómero de dimetacrilato de etilenglicol (unas 58 partes en peso, conteniendo unas 90 p.p.m. de hidroquinona), dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (unas 42 partes en peso, conteniendo unas 300 p.p.m. de monometileterhidroquinona), iniciador a base de perclorato potásico (unas 0,32 partes en peso), sulfimida benzoica (unas 15 0,29 partes en peso), dimetil-p-toluidina (unas 0,35 partes en peso), N-nitrosodifenilamina (unas 0,11 partes en peso),

5 butirato de acetato de celulosa (unas 2,3 partes en peso) y colorante. La composición obtenida se ensayó por lo que se refiere a vida en almacén y por lo que se refiere a tiempo de fraguado y resistencia en 24 pernos y tuercas de acero y de acero inoxidable de 3/8". Los resultados de ensayo se presentan en la siguiente Tabla II.

Tabla II

Sistema anaeróbico que utiliza una mezcla de monómeros

Mezcla de monómeros	KClO <sub>4</sub> , partes en peso	Vida en almacén a 120°F	Tiempo de fraguado (h:min) y par en pulgada-libras (ruptura/giro)	
			acero	acero inoxidable
dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de bisfenol A etoxilado	0,32	>10 días	0:30 72/316	0:45 60/258

10 Los anteriores datos indican que pueden obtenerse buenas características de tiempo de fraguado y de resistencia tanto en superficies de acero como de acero inoxidable con composiciones selladoras que incluyen una mezcla de monómeros en un sistema iniciado por perclorato.

EJEMPLO 4: Composición selladora anaeróbica para tubos

15 Se constituyó una composición selladora anaeróbica adecuada para utilizar como sellador para tubos, de una manera substancialmente similar a la indicada en el Ejemplo 1 y utilizando los siguientes constituyentes en las cantidades

aproximadas indicadas:

		<u>Partes en peso</u>
	dimetacrilato de tetraetilenglicol	50
	dimetacrilato de bisfenol A etoxilado	50
5	perclorato potásico	0,27
	sulfimida benzoica	0,44
	N-nitrosodifenilamina	0,077
	dimetil-p-toluidina	0,50
	dióxido de titanio	9,6
10	polvo de tetrafluoetileno	15,3
	ftalato de dioctilo	58,4
	sílice ahumado	7,0

La composición producida se ensayó en cuanto a tiempo de fraguado y en cuanto a resistencia en 24 pernos y tuercas de acero y de acero inoxidable de 3/8". Los resultados de ensayo se indican en la siguiente Tabla III.

Tabla III

Prestaciones de la composición selladora para tubos

Superficie de ensayo	Tiempo de fraguado h:min	Par, pulgadas-libras	
		Ruptura	Giro
acero	1:30	48	12
acero inoxidable	1:15	30	12

Otras composiciones selladoras anaeróbicas típicas que pueden constituirse al realizar la presente invención son como sigue:

	<u>Formulación I</u>	<u>Partes en peso</u>
	dimetacrilato de tetraetilenglicol	55
	dimetacrilato de bisfenol A propoxilado	45
	perclorato potásico	0,3
5	sulfimida benzoica	0,3
	N-nitrosodifenilamina	0,3
	dimetil-p-toluidina	0,3
	colorante	0,01
	butirato de acetato de celulosa	7
10	<u>Formulación II</u>	<u>Partes en peso</u>
	dimetacrilato de tetraetilenglicol	60
	dimetacrilato de bisfenol A etoxilado	40
	perclorato potásico	0,2
	sulfimida benzoica	0,2
15	N-nitrosodifenilamina	0,1
	dimetil-p-toluidina	0,2
	colorante	0,004
	ftalato de dioctilo	40
20	<u>Formulación III</u>	<u>Partes en peso</u>
	dimetacrilato de tetraetilenglicol	40
	dimetacrilato de bisfenol A etoxilado	60
	perclorato potásico	0,55
	sulfimida benzoica	0,5
	N-nitrosodifenilamina	0,9
25	dimetil-p-toluidina	0,6
	dióxido de titanio	16
	polvo de tetrafluoroetileno	30

	plastificante de poliéster	120
	sílice ahumado	6
	<u>Formulación IV</u>	<u>Partes en peso</u>
	dimetacrilato de tetraetilenglicol	100
5	dimetacrilato de bisfenol A etoxilado	75
	perclorato potásico	0,55
	sulfimida benzoica	1,0
	N-nitrosodifenilamina	0,3
	dimetil-p-toluidina	0,8
10	colorante	0,02
	resina de ftalato de dialilo	30

EJEMPLO 5: Evaluación de la toxicidad de los selladores anaeróbicos

15 Se utilizaron alícuotas de una composición selladora anaeróbica constituida substancialmente según el Ejemplo 1 para determinar la toxicidad oral aguda, la irritación primaria de la piel y la irritación de los ojos.

A. Determinación de la toxicidad oral aguda

20 Una alícuota de la composición se administró oralmente a ratas, ayunadas una noche, de la cepa Sprague-Dawley. La administración oral se realizó por medio del uso de una jeringa con una aguja hipodérmica modificada de galga 17 como tubo de alimentación oral. Los animales se observaron después de la dosificación y durante un período de observación siguiente de 14 días. Al concluir, se pesaron las sobrevivientes, se sacrificaron y se sometieron a una somera autopsia.

25 Los resultados obtenidos se indican en la siguien-

te Tabla IV.

Tabla IV  
Toxicidad oral aguda en ratas

Número de los animales	Peso corporal gramos	Dosis <sup>x</sup> ml/kg	Dosis, ml	Ganancia de peso en 14 días, gramos	Días hasta la muerte
2910	219	5	1,10	101	Sobrevivió
2911	243	5	1,22	103	Sobrevivió
2912	241	5	1,21	118	Sobrevivió
2913	228	5	1,14	100	Sobrevivió
2914	219	5	1,10	124	Sobrevivió
2915	231	5	1,16	119	Sobrevivió
2916	234	5	1,17	105	Sobrevivió
2917	219	5	1,10	120	Sobrevivió
2918	226	5	1,13	112	Sobrevivió
2919	200	5	1,00	93	Sobrevivió

<sup>x</sup> peso específico = 1

Autopsia: Cuatro con hígados emblanquecidos.

Conclusión: La DL<sub>50</sub> oral aguda en ratas es mayor de 5 g/kg de peso corporal, por lo que la composición se considera como no tóxica por ingestión oral.

5

B. Determinación de la irritación de la piel

Se afeitó el pelo del abdomen de seis conejos albinos macho y se destinaron dos zonas del abdomen, separadas aproximadamente por diez centímetros, para la aplicación de los parches. Una superficie cuadrada de una pulgada del lado derecho se raspó mientras que una superficie similar

10

del lado izquierdo permaneció sin raspar.

5 La muestra de ensayo (medio mililitro) se colocó sobre la piel bajo un pequeño cuadrado de gasa de algodón y se mantuvo en contacto con la piel bajo un cuadrado mayor de película de polietileno y se fijó a la piel por medio de bandas de cinta adhesiva. Entonces se dispuso alrededor del tronco del animal un cuadrado de tela de franela para proteger adicionalmente los parches contra el desprendimiento.

10 Después de 24 horas se sacaron la protección y los parches y se examinó la piel en cuanto a signos de irritación (eritema y/o edema). El examen se realizó después de 72 horas y las reacciones de la piel observadas se evaluaron como sigue:

15 Evaluación de las reacciones de la piel

Valor<sup>x</sup>

I. Formación de eritemas y de escarosis

	Eritemas muy ligeros (escasamente perceptibles)	1
20	Eritemas bien definidos	2
	Eritemas de moderados a severos	3
	Eritemas severos (rojez de remolacha) a ligera formación de escarosis (daños profundos)	4
25	II. Formación de edemas	
	Edemas muy ligeros (escasamente perceptibles)	1

	Edemas ligeros (bordes de área bien definidos por elevación definida)	2
	Edemas moderados (área elevada en aprox. 1 mm)	3
5	Edemas severos (elevados en más de 1 mm y que se extienden más allá del área de exposición)	4

x El valor registrado para cada lectura es el valor medio de los animales sometidos al ensayo.

10

Cálculo de puntuaciones de irritación primaria

15

Se añaden los valores medios de formación de edemas y de escarosis a las 24 horas y a las 72 horas para piel intacta a los valores en la piel raspada a las 24 horas y 72 horas (4 valores). Se añaden similarmente los valores de la formación de edemas a las 24 horas y a las 72 horas para la piel intacta y raspada (4 valores).

El total de los 8 valores se divide por 4 para dar la puntuación de irritación primaria.

20

Un irritante primario de la piel es una sustancia que origina un valor empírico de irritación primaria de una puntuación de 5 o más.

Las puntuaciones de irritación se indican en la siguiente Tabla V.

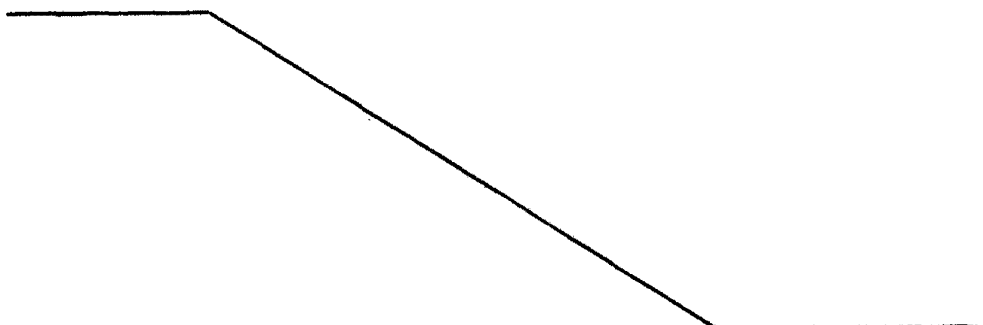


Tabla V

## Irritación primaria de la piel del conejo

Número de los conejos	24 HORAS				72 HORAS			
	SIN RASPAR		RASPADA		SIN RASPAR		RASPADA	
	Eritemas	Edemas	Eritemas	Edemas	Eritemas	Edemas	Eritemas	Edemas
1274	3	0	3	1	1	0	1	0
1275	3	1	3	1	1	0	1	0
1276	2	0	2	0	0	0	0	0
1277	2	0	2	0	0	0	0	0
1278	2	0	2	0	0	0	0	0
1279	3	0	3	0	1	0	1	0
Media	2,5	0,17	2,50	0,33	0,50	0,0	0,50	0,0

Puntuación de irritación primaria de la piel:  $6,50/4 = 1,63$

La anterior baja puntuación de irritación primaria de la piel indica que la composición no debe considerarse irritante de la piel.

5

## C. Determinación de la irritación de los ojos

Se instiló una décima de mililitro de la muestra de ensayo en el ojo derecho de cada uno de seis ratones, permaneciendo el ojo izquierdo sin tratar para que sirviera de control.

10

Se realizaron observaciones de las lesiones oculares en los ojos de los conejos después de 24, 48 y 72 horas. A estos intervalos se puntuó la extensión y el grado de irritación como se indica en la siguiente Tabla VI. La técnica general de evaluación y de puntuación siguió las recomenda-

ciones de J. H. Draize, G. Woodard y H. O. Calvery, Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, vol. 82, p. 337 (1944) y Sec. 191,12 of Federal Hazardous Substances Labeling Act Regulations, Guide for Grading Eye Irritation.

5

Tabla VI

Grados de lesiones oculares

Córnea

	Ni ulceración ni opacidad	0
10	Zonas desperdigadas o difusas de opacidad (aparte de ligeros deslustrados o del brillo normal), detalles del iris claramente visibles	1
	Area traslúcida fácilmente discernible, detalles del iris ligeramente oscurecidos	2
15	Areas nacaradas, invisibles los detalles del iris, tamaño de la pupila apenas discernible	3
	Opacidad córnea total, iris no discernible	4

Iris

	Normal	0
20	Pliegues marcadamente más profundos, congestión, hinchamiento, inyección circuncórnea moderada (cualquiera de ellos o una combinación de cualesquiera de ellos), el iris reacciona aún a la luz (la reacción lenta es positiva)	1
25	Ninguna reacción a la luz, hemorragia, gran destrucción (cualquiera o la totalidad de los síntomas)	2

Conjuntivas

Rojez (se refiere a las conjuntivas palpebrales y bul-

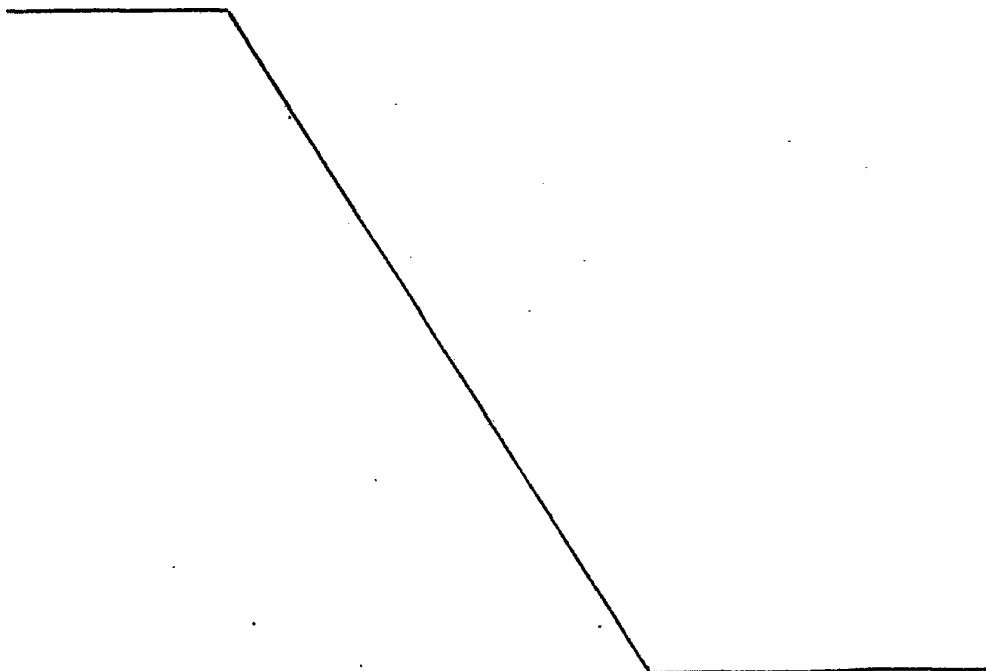


Número de los conejos	4			5			6		
Horas después del tratamiento	<u>24</u>	<u>48</u>	<u>72</u>	<u>24</u>	<u>48</u>	<u>72</u>	<u>24</u>	<u>48</u>	<u>72</u>
Córnea	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Iris	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Conjuntivas:									
Eritemas	0	0	0	1	1	0	1	1	1
Quemosis	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Los anteriores resultados indican que la composición no puede considerarse irritante de los ojos.

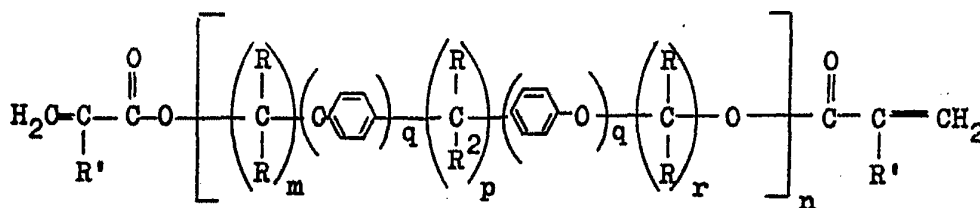
5 La anterior descripción y los ejemplos están destinados a ilustrar la invención y no deben considerarse limitativos. Son posibles aún otras variaciones dentro del espíritu y alcance de la invención y resultarán evidentes por sí mismas para los entendidos en la técnica.

10 A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen.

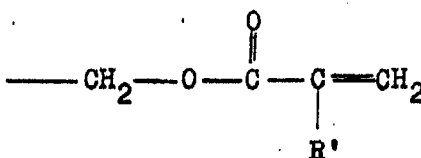


REIVINDICACIONES

1.- Mejoras en el objeto de la patente 447.102, por "Método para preparar una composición selladora anaeróbica", caracterizadas por la provisión de las etapas de: incorporar conjuntamente un sistema de monómeros de éster poli-  
 5 acrílico, un iniciador de sal inorgánica elegido del grupo formado por perclorato amónico, perclorato de metal alcalino, perclorato de metal alcalinotérreo, persulfato amónico, persulfato de metal alcalino y persulfato de metal alcalino-  
 10 térreo, un acelerador y un inhibidor de polimerización; envejecer el producto formado durante un período de tiempo suficiente para desarrollar propiedades anaeróbicas; y eliminar sólidos del producto envejecido; estando constituido el sistema de monómeros por más de un éster poliacrílico de la  
 15 formula general

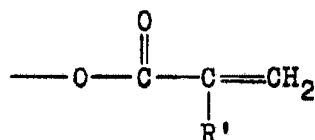


en la cual R es un miembro del grupo formado por hidrógeno, alquilo que contiene de 1 a 4, inclusive, átomos de carbono, hidroxialquilo que contiene de 1 a 4, inclusive, átomos de carbono, y



R<sup>1</sup> es un miembro del grupo formado por hidrógeno, halógeno y alquilo que contiene de 1 a 4, inclusive, átomos de carbono; R<sup>2</sup> es un miembro del grupo formado por hidrógeno, alquilo que contiene de 1 a 4, inclusive, átomos de carbono, hidroxilo y

5



m es un entero que tiene un valor de por lo menos 1; n es un entero que tiene un valor de por lo menos 1, p es un entero que tiene un valor de 0 ó 1; q es un entero que tiene un valor de 0 ó 1; y r es un entero que tiene un valor de por lo menos 1; comprendiendo dicho sistema por lo menos un monómero de éster poliacrílico en que q = 0 y por lo menos un monómero de éster poliacrílico en que q = 1.

10

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el sistema de monómeros incluye dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de bisfenol A etoxilado.

15

3.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se incorpora también N-nitrosoamina como modificador.

4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se incorpora N-nitrosodifenilamina como modificador.

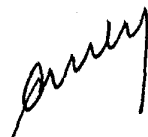
20

5.- "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE 447.102, POR METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION SELLADORA ANAEROBICA".

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 22 MAYO, 1979

P.A. M. CURELL SUÑOL



maf.