

339318

Case D 3217



339318

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA ACELERAR EL ENDURECIMIENTO DE ADHESIVOS O IMPERMEABILIZANTES", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH., domiciliada en DUSSELDORF (Alemania), Henkelstr. 67.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para acelerar el endurecimiento de adhesivos o impermeabilizantes que se endurecen con la exclusión del oxígeno y que están hechos a base de mezclas de ésteres de ácido metacrílico o acrílico y peróxidos orgánicos, así como aminas.

5.

Es sabido que las mezclas que se endurecen con la exclusión del oxígeno, hechas a base de ésteres de ácido metacrílico o acrílico y peróxidos orgánicos y que pueden contener también aminas en cantidades subordinadas,



= 2 =

339318

no se polimerizan, o sólo se polimerizan con mucha lentitud, a la temperatura ambiente sobre determinados metales llamados inactivos, vidrio o plásticos. Para evitar este inconveniente, los materiales que se han de unir pueden

5. tratarse previamente con poliaminas orgánicas, eventualmente con adición de ácidos carboxílicos orgánicos. Sin embargo, este método no permite, por ejemplo, adherir también por debajo de la temperatura ambiente vidrio o plásticos en un período de tiempo suficientemente breve para los fines prácticos.

El invento se plantea el tema de establecer un procedimiento con el cual puedan evitarse los inconvenientes que se han mencionado.

Este tema se resuelve, conforme al invento, acelerando el endurecimiento de las mezclas por medio de isocianatos orgánicos. Para ello se ha demostrado convenientemente tratar previamente con los isocianatos orgánicos los materiales que se han de pegar.

Los adhesivos que se han de activar son conocidos y constan de mezclas a base de ésteres de ácido metacrílico o acrílico y los más diversos alcoholes polivalentes, como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetractilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol y trimetilolpropano. Pueden estar

20.



1967

= 3 = 339318

- esterificados todos los grupos OH o también introducirse ésteres provistos de grupos OH y derivados de alcoholes polivalentes. Asimismo pueden utilizarse ésteres metacrílicos y acrílicos de alcoholes monovalentes, como por ejemplo del ciclohexanol, del alcohol tetrahidrofurfurílico o del 1,3-dioxa-2,2-dimetil-4-metilolciclopentano. Por otra parte, pueden emplearse también mezclas de dichos ésteres de ácido acrílico o metacrílico.

- Las mezclas que se polimerizan con exclusión del oxígeno contienen además peróxido orgánicos, como por ejemplo hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de diisopropilbenceno, perbenzoato de butilo terciario o 2,2'-bis-(tercibutilperoxi)-butano.

- Junto a las materias indicadas antes, las mezclas podrían contener todavía aminas, de preferencia aminas terciarias, como por ejemplo la trietilamina, la tributilamina, la N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butandiamina, la N,N-dietilciclohexilamina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetil-p-toluidina, la N-metilpiperidina, la N-metil-morfolina, el 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y otras más.

La aceleración a que se refiere este invento se efectúa con isocianatos orgánicos monovalentes o polivalentes, como por ejemplo isocianatos de fenilo, isocianato de p-nitrofenilo, diisocianato de hexametileno, diisocia-



= 4 =

339318

nato de fenileno, diisocianato de toluileno, diisocianato de toluileno dimerizado, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de naftileno, triisocianato de trifenilmetano o el producto de adición de 3 moles de diisocianato de toluileno a trimetilolpropano. Por último, son aptos los isocianatos de peso molecular elevado, como los que se obtienen, por ejemplo, de las uretdionas aromáticas. Se prefieren los isocianatos aromáticos polivalentes.

10. Cuando, conforme a la modalidad preferida de realización del invento, se tratan previamente con los isocianatos los materiales que se han de adherir, es conveniente emplear los isocianatos en forma de sus soluciones en disolventes orgánicos inertes. A título de disolventes son aptos los hidrocarburos clorados, como el cloruro de metileno, el tricloroetileno, el cloroformo el tetracloruro de carbono o los hidrocarburos fluorohalogenados y otros mas. En muchos casos es aconsejable emplear mezclas de dichos disolventes, eventualmente con adición de hidrocarburos fluoroclorados de punto de ebullición bajo.

20. La aplicación de la solución se efectúa por inmersión, pincelación o rociado, y preferentemente por nebulización, por ejemplo mediante una pistola rociadora o con frascos pulverizadores aerosólicos. La cantidad aplicada debe medirse de modo que a 1 m² correspondan alrededor



= 5 =

339318

de 0,1 a 10 g de isocianato. Depende de las propiedades de la mezcla de adhesivo, del isocianato y de la aceleración que se desee.

- Después de la evaporación del disolvente, se
5. aplican a las superficies que se han de adherir las mezclas antes descritas que se endurecen con la exclusión del aire, y se guardan las piezas por breve tiempo, fijadas una a otra o comprimidas con ligera presión. En muchos casos se produce entonces, en unos 2 a 20 minutos, y a menudo en
10. 5 a 10 minutos, una unión sólida.

- Mediante el tratamiento con isocianatos orgánicos pueden unirse también entre sí metales o metaloides que hasta ahora sólo se podían unir mal con las mezclas antes descritas que se endurecen con la exclusión del
15. aire. Así es posible unir entre sí zinc, aluminio anodizado, aceros de alta aleación, cadmio, vidrio o plásticos, como el polimetacrilato y el cloruro de polivinilo.

- Las adhesiones que se refieren en los ejemplos que siguen se realizaron en chapas de metal desengrasadas, de 20 x 100 mm, o bien en probetas de vidrio, así
20. como de metacrilato de polimetilo. Las chapas se superpusieron en una superficie de 2 cm² y se fijaron con una presión de 0,05 kp/cm².



339318

EJEMPLO 1.

Se preparó una mezcla de 9,4 g de metacrilato de tetrahidrofurfurilo (estabilizado con 0,005% de hidroquinona) 0,5 g de una solución al 70%, corriente en el comercio, de hidroporóxido de cumol y 0,1 g de trietilamina.

5.

a) Con esta mezcla se pegaron chapas de hierro galvanizado que se habían rociado con una solución al 5% de diisocianato de 2,4-toluileno en tricloroetileno y secado luego 20 minutos al aire. La aplicación fue de unos 3 g por metro cuadrado. Para la adhesión, se depositó una gota de la mezcla sobre el lugar que se había de pegar y se juntaron las chapas con una presión de 0,05 kg/cm² aproximadamente. Al cabo de 30 minutos de reposo a la temperatura ambiente, se midió una resistencia al cizallamiento de 120 kg/cm².

10.

15.

Comparativamente, una muestra sin tratamiento previo no mostró ningún signo de adhesión al cabo del mismo tiempo.

20.

b) Con la misma mezcla de adhesivo se trataron previamente y se pegaron con la solución de diisocianato de 2,4-toluileno chapas de aluminio anodizado, procediendo de la misma manera. Al cabo de 5 minutos se midió una resistencia al cizallamiento de 40 kg/cm².



= 7 =
339318

Sobre chapas sin tratamiento previo, para comparación, el adhesivo no mostró ninguna capacidad de adhesión aún al cabo de 2 horas.

EJEMPLO 2.

5. En la mezcla que se ha descrito en el ejemplo 1 se reemplazó el metacrilato de tetrahidrofurfurilo por dimetacrilato de trietilenglicol.

10. a) Se sumergieron en una solución al 5% de diisocianato de 2,4-toluileno en cloruro de metileno unas chapas de hierro anodizado (cantidad de aplicación, 4 g/cm^2). Se pegaron las chapas con la mezcla expuesta en el párrafo anterior y se las mantuvo a la temperatura ambiente durante 30 minutos. La resistencia al cizallamiento fue de 40 kg/cm^2 .
15. Las chapas no tratadas se pudieron separar sin resistencia al cabo del mismo tiempo.

20. b) Se pegaron con la misma mezcla unas chapas de aluminio anodizado que se habían tratado previamente de la misma manera. La resistencia al cizallamiento fue, al cabo de 5 minutos de permanencia a la temperatura ambiente, de 35 kg/cm^2 . Las chapas no tratadas pudieron separarse sin resistencia al cabo de 2 horas.



= 8 =

339318

EJEMPLO 3.

Unas chapas de hierro asperizadas, que se habían sumergido en una solución al 5% de diisocianato de 2,4-toluileno en tricloroetileno (aplicación, 5 g/m²), se enfriaron hasta unos 5°C después de la evaporación del disolvente. Se aplicó a una de las superficies que se habían de pegar 1 gota de la mezcla de 9,4 g de dimetacrilato de trietilenglicol, 0,5 g de hidroperóxido de cumol al 70% y 0,1 g de trietilamina, se juntaron las piezas y a continuación se mantuvo a unos 5°C la temperatura del cuerpo de ensayo. Al cabo de 10 minutos se midió una resistencia al cizallamiento de 55 kg/cm². La prueba de comparación con chapas no tratadas demostró que al cabo de 1½ horas las chapas podían separarse sin resistencia.

15. EJEMPLO 4.

Se sumergieron en una solución al 5% de isocianato de fenilo en tricloroetileno unas chapas de hierro asperizadas. Después de la evaporación del disolvente (1/4 de hora), la cantidad depositada era de 4 g/m². Se pegaron las chapas con la mezcla que se ha indicado en el ejemplo 1 y se las guardó a la temperatura ambiente durante 30 minutos. La resistencia al cizallamiento fue de 65 kg/cm².



339318

EJEMPLO 5.

5. Se mezclaron 9,1 g de metacrilato de tetra-
hidrofurfurilo (estabilizado con 0,0006% de hidroquinona),
0,7 g de una solución al 50% a base de 2,2'-bis-(terci-
butilperoxi)-butano en ftalato de dimetilo y 0,2 g de una
solución al 10% de trietilamina en ftalato de dimetilo.
Una gota de la mezcla pegó en un período de una hora dos
chapas de hierro asperizadas que se habían tratado por
rociado con una solución al 5% de diisocianato de
10. 2,4-toluilono (cantidad depositada, 4 g/m^2). Después de
reposo a la temperatura ambiente, se midió una resistencia
al cizallamiento de 100 kg/cm^2 . Una prueba de comparación
con chapas no tratadas no dio ninguna adhesión al cabo de
3 horas.

15. EJEMPLO 6.

20. 8,1 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (esta-
bilizado con 0,006% de hidroquinona) se trataron con 1 g
de metacrilato de polimetilo (de peso molecular 100 000
aproximadamente), 0,7 g de una solución de hidroperóxido de
cumol al 70%, corriente en el comercio, y 0,2 g de tri-
etilamina. Con esta mezcla se pegaron dos chapas de aluminio
anodizado.



= 10 =

339318

Se sumergieron las chapas de aluminio en diisocianato de toluileno, del corriente en el comercio, y se las eximió del exceso escurriéndolas. El depósito fue de unos 10 g/m^2 .

5. Ya a los 5 minutos de permanencia a la temperatura ambiente se midió una resistencia al cizallamiento de 50 kg/cm^2 . Entre las chapas no tratadas no se obtuvo ninguna adhesión ni aún al cabo de 2 horas.

10. EJEMPLO 7.

- Se preparó una mezcla de 9,4 g de éster metacrílico de alcohol tetrahidrofurfurílico (estabilizado con 0,006% de hidroquinona), 0,5 g de una solución de hidróperóxido de cumol al 70%, corriente en el comercio, y 0,1 g de 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano.

- Se sumergieron en una solución al 5% del producto de adición de 3 moles de diisocianato de toluileno a 1 mol de trimetilolpropano unas tiras de vidrio de 2 cm de anchura (depósito, 4 g/m^2) y, después de la evaporación del disolvente, se aplicó una gota de la mezcla del párrafo anterior a las placas previamente tratadas y se pegaron éstas en solapa de 2 cm^2 con una presión de $0,05 \text{ kg/cm}^2$. Al cabo de 10 minutos de reposo a la temperatura ambiente se había originado ya una adhesión sólida entre las superficies de vidrio.



339318

EJEMPLO 8.

- Se rociaron con una solución al 5% de diisocianato de 2,4-toluileno en tricloroetileno unas tiras de metacrilato de polimetilo (de 2 cm de anchura) y después de 20 minutos de secado se las enfrió hasta unos 5°C (cantidad depositada, 4 g/m²). A dicha temperatura se les aplicó la mezcla de adhesivo que se ha descrito en el ejemplo 1 y se las fijó en solapa de 1 cm. Al cabo de 10 minutos a unos 5°C estaban ya las tiras firmemente unidas (resistencia al cizallamiento, 20 kg/cm²).

EJEMPLO 9.

- Se pegaron a unos 5°C, con la mezcla de adhesivo que se ha descrito en el ejemplo 2, unas placas de vidrio de 2 cm de anchura que se habían tratado previamente con una solución al 5% de diisocianato de toluileno en tricloroetileno (cantidad depositada, 4 g/m²). Al cabo de 5 minutos se había logrado ya una unión firme.

Ensayo de comparación

- Se rociaron con una solución al 5% de trietilentetramina en tricloroetileno unas tiras de metacrilato de polimetilo (cantidad aplicada, alrededor de 5 g/m²). Después de secar durante 20 minutos y de enfriar hasta unos 5°C, se las humedeció con una gota de la mezcla de adhesivo del ejemplo 1. Se fijaron dos tiras en solapa de 1 cm, con presión de 0,05 kg/cm². Al cabo de 3 horas de permanen-

= 12 =

339318



cia a 5°C no se había producido todavía ninguna unión entre las tiras.

5. Se rociaron además unas placas de vidrio de 2 cm de anchura con una solución al 2,5% de trietilente-
tranina y ácido etilhexánico en tricloroetileno (cantidad depositada, alrededor de 5 g/m²). Después de 20 minutos de secado, se enfriaron las placas hasta unos 5°C y se aplicó una gota de la mezcla de adhesivo del ejemplo 2. Se guardaron las placas fijadas entre sí en solapa de 1 cm, bajo presión de 0,05 kg/cm². Al cabo de 3 horas de reposo a 5°C no se habían observado todavía signos de adhesión ninguna.
- 10.



339318

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad alemana nº H 59.127 IVe/22i del 15 de abril de 1966:

5. 1. Procedimiento para acelerar el endurecimiento de adhesivos ó impermeabilizantes, que se endurecen con la exclusión del oxígeno y que están hechos a base de mezclas de ésteres de ácido metacrílico o acrílico, peróxidos orgánicos y aminas, caracterizado por acelerarse con isocianatos orgánicos el endurecimiento de las mezclas.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse previamente con isocianatos orgánicos los materiales que se han de pegar.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse isocianatos aromáticos polivalentes.
4. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a



14 ABR 1967

= 14 =

339318

3, caracterizado por aplicarse los isocianatos orgánicos en cantidad de 0,1 g/m² a 10 g/m² aproximadamente.

5. Procedimiento para acelerar el endurecimiento de adhesivos o impermeabilizantes.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 de abril de 1967

p.a.

DAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ