

201361

PATENTE DE INVENCION

=====



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ADHESIVOS Y SU APLICACION,  
ESPECIALMENTE PARA LIGAR MATERIAS ELASTICAS CON METALES".

---

SOLICITANTES: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, resi-  
dentes en: Akron 17, OHIO, Estados Unidos  
de América.

---

Este invento se refiere a adhesivos, y en algunos de sus aspectos más específicos, a adhesivos destinados a ligar materias elásticas, naturales y sintéticas, con metales.

5. La adherencia del caucho y otras materias elásticas, naturales y sintéticas, a las superficies metálicas y otras, constituye un problema muy antiguo y de gran importancia técnica, hasta ahora no resuelto de modo completamente satisfactorio. El caucho natural puede vulcanizarse a substancias bronceadas (o revestidas de latón),
- 10.

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

- 2 -



201361

- con las que forma uniones muy resistentes; pero, dado que la preparación de estas superficies ha de realizarse con el máximo cuidado, el proceso resulta bastante caro. Además, este procedimiento solo se ha aplicado con éxito, para ligar las materias elásticas sintéticas con metal,
15. cuando entre ambos materiales se interpone una capa de trabazón de caucho natural y, en estos casos, la unión es siempre inferior a la obtenida con caucho natural solamente. El caucho natural, la Buna N (un copolímero elástico del butadieno-acrilonitrilo) y el neopreno, pueden vulcanizarse a las superficies metálicas revestidas con varios compuestos de caucho clorado; sin embargo, este procedimiento únicamente se ha aplicado con éxito a las materias elásticas sintéticas mencionadas y, en muchos casos, da
20. por resultado una unión más débil que la obtenida entre el caucho y las planchas de bronce o latón. Por otra parte, hay que adoptar ciertas precauciones en la aplicación de este procedimiento, especialmente en cuanto al revestimiento del metal con el caucho clorado; el compuesto clorado de caucho se aplica corrientemente al metal en forma
25. de una solución disolvente, y su secado ha de realizarse en condiciones de temperatura y humedad escrupulosamente reguladas, dado que cualquier separación apreciable de estas condiciones menoscabaría la resistencia y la seguridad de la trabazón final. Otro inconveniente de los cementos o colas de caucho clorado, hasta ahora preparados, es el hecho de que, para adaptarse a las distintas materias elásticas corrientes en el mercado, han de prepararse por lo menos dos composiciones distintas, y ello da origen
30. a dificultades considerables, tanto en el control como en
- 35.
- 40.



la preparación.

Así pues, un objeto de este invento es el ligar o unir materias elásticas, naturales y sintéticas, a superficies metálicas y de otra naturaleza.

45. Otro objeto es proporcionar una unión o trabazón, entre las materias elásticas naturales y sintéticas, y las superficies metálicas, que, en cuanto a resistencia, sea igual o superior a las ligazones obtenidas vulcanizando caucho natural a superficies bronceadas o revestidas de latón.

50. Otro objeto es el eliminar la costosa operación de bronceado que se aplica al ligar caucho natural con metales.

55. Un nuevo objeto es proporcionar un procedimiento para unir materias elásticas, naturales y sintéticas, con metales, que dé resultados firmes y seguros, sin necesidad de tomar precauciones extremadas.

60. Un nuevo objeto, todavía, es el proporcionar un procedimiento para unir materias elásticas, naturales y sintéticas, a capas inferiores o soportes metálicos y de otra índole, que precise el empleo de materiales de producción corriente, fáciles de conseguir y de precios económicos.

65. Otro objeto es proporcionar distintas fórmulas o composiciones de adhesivos que sirvan para la adherencia de una gran variedad de materias elásticas a una gran diversidad de soportes metálicos y de otra índole. Esta característica permite que una explotación industrial se especialice en un solo material adhesivo, reduciendo así el almacenaje y las molestias que el manejo requiere, eli-

70.



minando la necesidad de identificar y separar las substancias revestidas ya con adhesivos, antes del tratamiento para launi3n, y simplificando en alto grado el control y la regularidad en la manufactura de conjuntos adheridos o ligados.

75.

En la producci3n comercial, resulta en general m3s conveniente vulcanizar en caliente los materiales el3sticos a las capas o soportes deseados. Dado que los conjuntos resultantes se expulsan de la prensa de vulcanizaci3n a temperaturas elevadas, constituye un nuevo objeto de este invento el proporcionar adhesivos que adquieran r3pidamente un grado elevado de resistencia, por tratamiento t3rmico.

80.

Este invento se describir3 a continuaci3n haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

85.

La figura 1 es un corte de una combinaci3n materia pl3stica-metal, unidos, de acuerdo con este invento.

La figura 2, es una gr3fica que muestra las densidades de las distintas fracciones de destilaci3n obtenidas en la fabricaci3n de 2,3-diclorobutadieno-1,3.

90.

(A) - Destilaci3n azeotr3pica con metanol).

En la figura 1, el superestrato el3stico E, puede ser de: Caucho natural; Copol3mero de Butadieno Estireno; Copol3mero de Butadieno Acrilonitrilo; Policloropreno; Lactopreno; Poli-isopreno; Caucho butilo; Polibutadieno.

95.

La capa de adhesivo A consiste en: Resina diclorobutadieno, m3s Materia el3stica clorada, y

El substrato met3lico M, podr3 ser: Hierro fundido; Hierro forjado; Hierro dulce; Acero; Acero inoxidable; Aluminio; Duraluminio; Magnesio; Cobre; Plomo; Monel; Niquel;

100.



Zinc; Metal galvanizado; Latón; Bronce.

En la figura 2, R es el rendimiento teórico en %.

F-1...F-8, son las diferentes fracciones.

En la descripción siguiente, la denominación

105. "diclorobutadieno" se emplea únicamente para indicar el compuesto 2,3-diclorobutadieno-1,3. Los diferentes isómeros de este compuesto se designarán por sus respectivos nombres químicos completos, por ejemplo: 1,2-diclorobutadieno-1,3.

110. RESUMEN DEL INVENTO -

Se ha descubierto, por este invento, que los polímeros de diclorobutadieno, y especialmente sus copolímeros, con reducidas proporciones de otros determinados compuestos no-saturados, son capaces de dar lugar a traba-

115. zones por adherencia con una gran variedad de substancias entre las cuales figuran, prácticamente, todas las materias elásticas naturales o sintéticas. Como algo de importancia técnica especial, se ha comprobado, además, que las mezclas de polímeros de diclorobutadieno con determina-

120. das resinas cloradas, pueden dar lugar a uniones excepcionalmente resistentes entre materias elásticas y superficies metálicas, siendo estas uniones tan resistentes o más que

las de caucho natural con superficies bronceadas. En la aplicación práctica de este invento, el polímero o copolí-

125. mero de diclorobutadieno (o su mezcla con una resina que contenga cloro) se interpone entre las superficies a adherir, y el conjunto se somete al calor, por cuyo procedimiento se forma una unión por adherencia de gran resistencia. La interposición de las composiciones adhesivas de

130. este invento, puede realizarse de varios modos, convenient-



temente, por ejemplo, cubriendo una de las superficies a adherir, con una solución, en un disolvente volátil, de la composición adhesiva.

135. Este invento se refiere a la vulcanización-adherencia de conjuntos caucho-metal, tales como montajes para la absorción o anulación de vibraciones (antivibratorios), mangos de herramientas con revestimiento de caucho, y análogos. Este invento se representa en la figura 1 de los dibujos, en la que se muestra una tira 10 de una composición de caucho, sin vulcanizar, superpuesta a una tira de acero 12, con una capa interpuesta 14 del nuevo adhesivo a que este invento se refiere que, esencialmente consiste en una mezcla de un polímero de diclorobutadieno con caucho clorado. El conjunto se somete a calor y a presión en una prensa de vulcanizado para, simultáneamente, vulcanizar el caucho 10 y solidificar el adhesivo 14. En el producto resultante, el caucho 10 está firme y permanentemente adherido al acero 12; la unión 14 es completamente resistente a la separación por cualesquiera esfuerzos aplicados al caucho, o por flexión u otra deformación de la tira de acero. Todo deterioro en el conjunto adherido, se presenta siempre en lo profundo de la masa del caucho 10, no en la capa intermedia 14 de adhesivo.
- 140.
- 145.
- 150.

155. Una característica secundaria, pero importante, de este invento, es la preparación de cementos disolventes de los adhesivos a que el mismo se refiere. Los polímeros de diclorobutadieno son resinas solubles únicamente en disolventes orgánicos calientes. Si las soluciones calientes se enfrían sencillamente, forman geles sólidos que no pueden utilizarse en la fábrica para su aplicación a los con-
- 160.

201361



165. juntos a juntar. De acuerdo con este invento, una solución caliente de diclorobutadieno se enfría rápidamente, mientras se agita de modo enérgico. En estas condiciones, en lugar de transformarse en un gel sólido imposible de preparar, la masa forma un gel suelto, constituido por una pasta de partículas de gel en un medio disolvente, pasta que puede verterse, distribuirse, aplicarse a los conjuntos, y manejarse convenientemente de otros modos en el taller.
170. Otra importante característica secundaria de este invento, es la inclusión, en la resina de diclorobutadieno, de una pequeña cantidad de impurezas accesorias o subproductos de naturaleza obscura, que se obtienen al destilar el diclorobutadieno bruto y aceptar determinadas fracciones, como se indica en la figura 2 de los dibujos adjuntos. Los adhesivos resultantes tienen una resistencia muy superior, recién separados de la prensa de vulcanización como se aprecia en la Tabla I que a continuación se describe detalladamente.
175. MATERIALES MONOMEROS QUE FIGURAN EN LOS POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE DICLOROBUTADIENO -
180. Como antes se indicó, las resinas que constituyen los componentes básicos o fundamentales de las mezclas adhesivas a que este invento se refiere, pueden ser polímeros de diclorobutadieno puro, o copolímeros del mismo, con proporciones reducidas (por ejemplo hasta el 40% del peso total de diclorobutadieno y material copolimerizado) de otros compuestos no-saturados, copolimerizables con él. Por ejemplo:, varios compuestos no-saturados, que se cree posible incluyan el 1,2-diclorobutadieno-1,3, y los cloro-
185. I
- 190.

201361



- vinilacetilenos (por ejemplo, 1-cloro-1-buteno-3-ino) se asocian con el diclorobutadieno corrientemente preparado por "desmuriatización" (extracción del ácido clomídrico) cáustica o pirolítica de 1,2,3,4-tetraclorobutano, o de
195. 1,2,3-triclorobuteno-3. Algunos de estos compuestos no-saturados, especialmente el 1,2-triclorobutadieno-1,3, y los clorovinilacetilenos, puede permitirse, ventajosamente, que permanezcan, en pequeñas proporciones (por ejemplo de 3 a 5%) en diclorobutadieno, y se copolimerizan con
200. él en la producción de la resina fundamental. Los adhesivos que contienen los copolímeros resultantes se caracterizan por un mejor "aguante en caliente", ésto es, la adherencia en conjuntos vulcanizados que contengan estos materiales es ya enérgica al salir de la prensa de vulcanización.
205. Análogamente, la adherencia de los componentes del conjunto final, empleados a temperaturas ordinarias, mejora apreciablemente. El resultado perfeccionado se debe aparentemente a un cierto grado de "capacidad de vulcanización" introducido por el material copolimerizado, por
210. el cual la resina pasa a un estado infusible durante la vulcanización. Los comonómeros deseables asociados con el diclorobutadieno, a diferencia de los no-deseables, pueden caracterizarse definiéndolos como aquellas substancias contenidas en el diclorobutadieno bruto, que destilan en
215. las fracciones 1 a 6, como se indica en la figura 2 y se describe más detalladamente en el Ejemplo 1 siguiente.

Como antes se indicó, se cree posible que el 1,2-diclorobutadieno-1,3 forme parte de los comonómeros que se presentan en el diclorobutadieno bruto; esta opinión se funda en gran parte en una evidencia indirecta: el copolí-

220.

201361



mero de 1,2-diclorobutadieno separadamente sintetizado con diclorobutadieno puro, da lugar a los mismos resultados perfeccionados que los copolímeros de los compuestos deseables asociados con el diclorobutadieno bruto. Además, 225. en el aspecto teórico, el 1,2-diclorobutadieno-1,3, puede esperarse que exista entre los materiales copolimerizables seleccionados que se presentan en el diclorobutadieno bruto.

Mas especialmente con respecto a los antecedentes del diclorobutadieno empleado en la aplicación práctica de 230. este invento, el tetraclorobutano se presenta en dos modificaciones geométricas: (1) una mezcla dextrolevo y (2) un meso-compuesto, una de las cuales (indeterminada) es sólida a la temperatura ambiente, siendo la otra líquida. Contrariamente a las enseñanzas de la especialidad, estas 235. modificaciones acusan notables diferencias químicas. Con preferencia, solo debe "desmuriatizarse" (desclorhidrizarse) la modificación sólida (todavía con mayor preferencia lavada con metanol hasta la desaparición de toda modificación líquida que la acompañe) para obtener diclorobutadieno

bruto a utilizar en este invento, ya que el producto bruto 240. resultante contiene mayor proporción de los comonomeros deseables antes citados, y menor cantidad de los no-deseables.

En lugar, o además, de los comonomeros deseables 245. antes mencionados, pueden copolimerizarse con el diclorobutadieno, pequeñas proporciones de otros compuestos no-saturados, copolimerizables con él. En general, el diclorobutadieno debe constituir, por lo menos, el 60% del peso total de diclorobutadieno y de todos los materiales copolimerizados. Los compuestos no-saturados que pueden copo- 250.

201361



- limerizarse con el diclorobutadieno, si se emplean en proporción superior al 2% aproximadamente, deben ser de la variedad "desprovista de enlaces cruzados", ésto es, no deben contener más de una estructura olefínica no-saturada o, si
255. el compuesto contiene varias estructuras olefínicas no-saturadas, éstas han de estar conjugadas u opuestas entre sí. Así, pues, se verá que los ejemplos de compuestos copolimerizables adecuados comprenden: los esteres vinílicos, tales como el cloruro vinílico, el fluoruro vinílico, el bromuro
260. vinílico, el acetato vinílico, el propionato vinílico, el benzoato vinílico, las sulfonas alcool-vinílicas, etc.; los éteres y thioéteres vinílicos, tales como el éter etil-vinílico, el sulfuro etil-vinílico, el éter $\beta$ -cloro-etil-vinílico, los éteres grasos vinílicos más elevados, el éter
265. fenil-vinílico, etc.; las ketonas vinílicas tales como la ketona etil-vinílica, la ketona fenil-vinílica, etc.; los compuestos cíclicos vinílicos, tal como el estireno, el  $\alpha$ -metil estireno, los estirenos nuclearmente clorados, el carbazol vinílico, etc.; los compuestos acrílicos y acrílico-
270. substituídos, tales como el acrilato metílico, el metacrilato metílico, el cloroacrilato etílico, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, la acroleína, etc., los haluros (sales haloideas) de vinilideno, tales como el cloruro de vinilideno, el bromuro de vinilideno, el 1-fluoro-1-cloro-etileno;
275. compuestos que contengan un átomo de carbono no-saturado, cíclico y activo, tales como la cumarona, el indeno, el 4-metileno-1,3-dioxolano, etc. Como ejemplos de compuestos copolimerizables conjugados y opuestos entre sí, adecuados para el caso, pueden citarse el butadieno, el cloropreno,
280. el isopreno, el 2,3-dimetil-butadieno-1,3, el piperileno,

20136 10



285. la divinil-ketona, etc. Aunque estos compuestos copolimerizables no comunican las mismas propiedades perfeccionadas que los comónómeros deseables que ordinariamente acompañan al 2,3-diclorobutadieno-1,3, bruto, pueden ser convenientes en casos especiales, tal como, por ejemplo, para mejorar la solubilidad, la fluidez, etc. del adhesivo.

PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN -

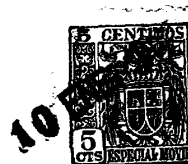
290. Con respecto a la preparación de los polímeros y copolímeros de diclorobutadieno a usar en este invento, como es bien sabido, las condiciones de polimerización de todos los monómeros, influyen en alto grado en las propiedades de los polímeros resultantes. Esto es especialmente cierto para el diclorobutadieno que, en condiciones casualmente escogidas, se polimeriza para proporcionar masas duras, infusibles, insolubles y refractarias, para las cuales

295. no se ha encontrado hasta ahora empleo alguno. Aunque estos polímeros infusibles pueden emplearse como adhesivos en la aplicación práctica de este invento, por ejemplo polimerizando el diclorobutadieno monómero "in situ", durante

300. la formación de la junta adhesiva, resulta preferible emplear polímeros especialmente preparados que, a diferencia de los polímeros de la técnica anterior, tienen determinadas propiedades, a saber:

305. I - Las resinas deben ser fusibles y, por lo menos a temperaturas moderadamente elevadas, solubles en disolventes orgánicos, para permitir la aplicación de los adhesivos en forma de cementos o pastas fluídas.

310. II - Las resinas han de caracterizarse por un ligero grado de capacidad para vulcanizarse por caldeo, por cuyo medio se harán insolubles e infusibles durante el pro-



ceso de vulcanización, a que corrientemente habrán de someterse. Esto permitirá que los artículos adheridos se expulsan en caliente de la prensa de vulcanización, sin peligro de destruir la junta adhesiva. Análogamente, los artículos adheridos resultarán mucho más resistentes al ataque por disolventes.

315. Antes de discutir de un modo general los métodos de obtención de las propiedades deseadas en las resinas a emplear, puede decirse que las resinas que combinen en el grado máximo de equilibrio las propiedades I y II, se ha comprobado que son las preparadas por polimerización del diclorobutadieno en las siguientes condiciones simultáneas:

320. 1.- En solución en disolventes orgánicos no-reactivos, por ejemplo, tolueno, benceno, metanol, etanol, éter, hexano, etc.

325. 2.- La concentración del diclorobutadieno debe ser de 10% aproximadamente a 50% aproximadamente, con respecto al peso total de disolvente y de diclorobutadieno.

330. 3.- La temperatura ha de ser relativamente elevada, del orden de unos 40°C. a 100°C. aproximadamente.

La masa de polimerización, con preferencia, aunque no necesariamente, debe contener de 0,1% aproximadamente a 5,0% aproximadamente, con respecto a la masa total de polimerización, de un catalizador peroxídico, tal como, peróxido de benzoilo.

335. Otros métodos, menos preferidos, para dirigir la polimerización o para alterar los polímeros con objeto de obtener la solubilidad precisa son:

340. 1.- Una cloración restringida de un polímero refractario de diclorobutadieno de la técnica anterior, limi-



tándose estrictamente la absorción de cloro al orden de 2-10% y, con preferencia, de 3-5% con respecto al peso de polímero. Este grado de cloración, no parece alterar la cadena polimérica esencial, destruyendo solamente los enlaces laterales, las estructuras ramificadas, los núcleos hiper-polimerizados, etc.

345.

2.- El empleo de "agentes modificadores", tal como la denominación se entiende en la industria del caucho sintético o sea, incluyendo determinadas substancias reguladoras y directoras de la polimerización, tales como el mercaptan laurílico, el mercaptan butílico, los thiofenoles, el dimercaptan hexametilénico, el bisulfuro xantogeno-di-ixopropílico, etc. La inclusión de 0,5% a 3% de estos materiales, con respecto al peso de monómeros, en la masa de polimerización, solubilizará los polímeros admirablemente. La polimerización puede realizarse en masa, en solución, en suspensión o en emulsión.

350.

355.

3.- La inclusión de inhibidores, tales como para-cresol en la masa de polimerización, con preferencia en combinación con las otras técnicas antes citadas.

360.

Una particularidad interesante en el aspecto científico en cuanto se refiere a este invento, es el hecho de que la aplicación de las técnicas anteriores, en grado suficiente, da por resultado resinas de propiedades cristalinas que pueden orientarse y manipularse desde luego de igual modo que las resinas de cloruro de vinilideno y de nylon. Es probable que los mismos factores que hacen a las resinas de diclorobutadieno suficientemente solubles para usarse en las formas preferidas de este invento, cuando se utilizan en grado suficiente produzcan también la "crista-

365.

370.



linidad" o naturaleza cristalina; se supone, sin la aceptación absoluta de esta teoría, que las resinas ocasionalmente obtenidas con la técnica anterior, eran de fórmula ramificada en alto grado. La eliminación o evitación de esta condición, teóricamente, aumentará la solubilidad y, si se lleva hasta un grado suficiente, permitirá que la resina mantenga todas sus propiedades cristalinas latentes, pero suprimidas.

375.

EMPLEO DE RESINAS SUPLEMENTARIAS, CON RESINAS DE DICLOROBUTADIENO. -

380.

Como antes se indicó en los casos en que las materias elásticas han de ligarse con superficies metálicas, es conveniente que las composiciones adhesivas de este invento, contengan una resina clorada, además del polímero de diclorobutadieno. Las resinas adecuadas para este objeto inclu-

385.

yen, en general, los derivados clorados e hidrociorados bien conocidos de materias elásticas sintéticas y naturales; constituyen sustancias, especialmente satisfactorias para este objeto, el caucho natural clorado y el polibutadieno clorado. Sin embargo, pueden también usarse los derivados

390.

clorados e hidrociorados de otras materias elásticas, tales como la balata, la gutapercha, la goma "Chilte", la Buna, el poli-isobutileno. Análogamente pueden emplearse varios productos de tipo intermedio obtenidos por cloración e hidrocioración sucesivas de estas materias elásticas. El

395.

neopreno clorado, es otra resina adecuada para este objeto. Probablemente sería también apropiado el neopreno hidrociorado; pero este producto no puede prepararse por métodos corrientes. Otras resinas cloradas apropiadas, está representadas por el cloruro de polivinilo clorado, y el cloruro

400.

de polivinilideno clorado. Todas estas resinas son eficaces



405. para el objeto de mejorar la adherencia al metal, de las composiciones de este invento, y se denominan genéricamente "resinas cloradas", en esta Memoria. En general, en las composiciones adhesivas de este invento, cuando se destinan a emplearse para ligar materias elásticas a los metales, debe emplearse entre un 10% y un 90% aproximadamente de resina clorada, con respecto al peso total de resina y de polidiclorobutadieno.

410. Las resinas cloradas no precisan mezclarse directamente con los adhesivos de diclorobutadieno de este invento; por ejemplo, la resina clorada puede distribuirse adecuadamente, en forma de capa, sobre la superficie metálica y superponer a la capa de resina clorada el adhesivo de diclorobutadieno. Una materia elástica "curada" o vulcanizada en contacto con la capa compuesta, proporcionará una trabazón enérgica con el metal.

415. Como se indicó anteriormente, las resinas que contienen cloro son especialmente ventajosas para aumentar la adherencia de las materias elásticas a las superficies metálicas. Las resinas tienen además la función de desarrollar ventajosas propiedades de aplicación, y la "pegajosidad" o glutinosidad inicial en las composiciones de este invento, funciones estas últimas que pueden evidentemente colmar resinas distintas de las cloradas que antes se mencionan. Así pues, cuando no entran en juego superficies metálicas, las propiedades de aplicación y de glutinosidad de las composiciones adhesivas, pueden mejorarse por la adición de materiales distintos de las resinas cloradas, de los cuales ejemplos los copolímeros de cloruro vinílico y cloruro-acetato vinílico, las distintas materias elásti-

420.

425.

430.



cas naturales y sintéticas, el butiral polivinílico, resinas fenol-formaldehido, y similares.

PREPARACION DE PASTAS -

- Las composiciones adhesivas de este invento se preparan muy convenientemente y se aplican en forma de una solución o "cemento" disolvente que contiene el polidiclorobutadieno y, en el caso en que el adhesivo ha de usarse para ligar materias elásticas a metales, la resina que contiene cloro. Pueden usarse una gran variedad de disolventes en la preparación de los cementos o pastas, de acuerdo con este invento, pudiendo citarse como ejemplo, en orden descendente aproximado de preferencia, los siguientes: tetracloruro de carbono, tricloroetileno, ortodichlorobenceno, clorobenceno, benceno, tolueno, xileno, dicloruro de etileno, hexano, ciclohexano, acetona, metil-etil-ketona, acetato etílico, y similares. Análogamente, y en especial en los casos en que las materias elásticas han de adherirse entre sí, puede incorporarse el cemento diclorobutadieno monómero, en mayor o menor proporción, que servirá como disolvente; en tales casos, cualquier monómero presente en el adhesivo, se polimerizará durante la etapa de "curado" para proporcionar parte o todo el polímero requerido por la unión. La cantidad de disolventes empleado se ajustará para conseguir las propiedades deseadas de aplicación del cemento; en la práctica corriente los cementos con una proporción de 20 a 95% aproximadamente de disolvente, ofrecerán las propiedades convenientes para su aplicación por pintura, rociado, sumersión y métodos similares. Como se indicará en detalle a continuación, puede a menudo ser ventajoso aplicar los cementos en caliente, en cuyo caso se precisarán cantidades
- 435.
- 440.
- 445.
- 450.
- 455.
- 460.

201361



menores de disolvente, Las composiciones pueden aplicarse también a las superficies a unir, en forma de una emulsión o latex acuoso, o de una película sin soporte o de una hoja de papel o de "pan" metálico revestidos con la composición.

465.

Los cementos o pastas que contienen polidicloro-butadieno ofrecen una tendencia a formar estructuras análogas a geles, al dejarlas reposar. Estas estructuras, a continuación denominadas "gel-estructuras" por conveniencia, se creen resultantes de una cristalización del polímero,

470.

algo análoga a la cristalización de los polímeros de nylon en solución alcohólica, y que no son verdaderos geles. De todos modos, esta estructura puede evitarse o descomponerse calentando el cemento hasta una temperatura moderadamente elevada, en general próxima a los 60°C. Esta tendencia a

475.

formar geles, puede reducirse análogamente por la adecuada selección de muestras de disolventes con preferencia a los disolventes puros, constituyendo mezclas apropiadas; tetracloruro de carbono, tricloroetileno y xileno; tetracloruro de carbono, o-diclorobenceno y tolueno, y otras combinaciones

480.

análogas de disolventes. Los disolventes combinados parecen retardar, y en algunos casos impedir, la formación del gel no deseado. Desde luego, el conservar el cemento adhesivo a temperaturas superiores a 60° C. durante la aplicación no constituye ningún inconveniente especial, y se ha

485.

comprobado que es un procedimiento muy práctico.

Con respecto además a la estructura del gel, y a la consiguiente necesidad de aplicación de calor a los cementos adhesivos, ello no es del todo desventajoso, ya que cualquier capa de cemento caliente dispuesta en los artícu-

490.

los a adherir, se solidifica rápidamente al enfriarse ligera-



mente o al perder disolvente. Esto evita las "lágrimas o burbujas" o la combadura de la capa. Además, cuando se desee, pueden aplicarse segundas capas o "cementos de protección" después de un período de secado verdaderamente corto.

495. Otra ventaja de la aplicación en caliente es el hecho de que las capas se posan o solidifican en alto grado antes de alcanzar la temperatura ambiente o inferior, evitando así la condensación de la humedad sobre la película adhesiva incompletamente estabilizada, en el caso de atmósferas húmedas.

500.

Excepto en el caso de adoptar determinadas precauciones, los cementos adhesivos de este invento, al conservarse almacenados o al expedirlos, asumirán la forma de un gel duro, difícil de desintegrar para el uso. Esto puede evitarse fácilmente preparando la solución adhesiva en caliente (por ejemplo por encima de 60° C.) con objeto de que la masa se disuelva por completo, y enfriando luego con agitación enérgica. El gel así formado, afecta una consistencia permanentemente fluída que puede agitarse, mezclarse y retirarse del envase con facilidad, como se precise.

505.

510.

En una aplicación preferida de este invento, el polímero de diclorobutadieno, se prepara separadamente y luego se incorpora a la composición adhesiva. Como variante, el monómero de diclorobutadieno puede unirse a los demás ingredientes de la composición adhesiva, y someter la mezcla a condiciones tales que den por resultado un grado de polimerización más o menos grande. Cuando se verifica esta polimerización en una solución de disolvente orgánico, en presencia de cualquiera de las resinas cloradas antes indicadas, se comprueba que la polimerización se desarrolla con tendencia

515.

520.

201361



a la producción de polímeros altamente cristalinos, que, como antes se dijo, ofrecen ventajas especiales para los adhesivos de este invento.

525. Otra variación implica la retención de una proporción mayor o menor del diclorobutadieno monómero en la composición adhesiva finalmente empleada. Al vulcanizar, el polímero se produce "in situ". Esta práctica tiene ventajas en determinados casos, especialmente cuando hay que adherir entre sí capas de materia elástica; en tales casos, el monómero penetra en cierto grado en la materia elástica y se polimeriza en el interior de ésta, proporcionando así una cara menos accidentada de adhesión y una junta más enérgica.
- 530.

APLICACION DE LOS ADHESIVOS -

535. En los casos en que las materias elásticas han de ligarse a capas o soportes metálicos, las superficies metálicas "de empalme", o sea las superficies metálicas que han de ligarse por adherencia a las materias elásticas, se limpian con preferencia de cualquier óxido o corrosión, por chorro de arena, con cepillo de alambre, etc., y luego se desengrasan mediante un disolvente. No se precisa limpieza o preparación más complicadas. Las composiciones de cemento de este invento (con preferencia en estado caliente y completamente disuelto) se aplican por cepillado, rociado, sumersión u otros medios adecuados a las superficies metálicas de empalme, y a continuación se secan. A diferencia de lo que ocurre con los procedimientos corrientes de sujeción de caucho con metal mediante materias elásticas cloradas, durante esta etapa de secado no es preciso adoptar precauciones especiales (tales como el ajuste de la circulación de aire, de la humedad o de la temperatura). Las
- 540.
- 545.
- 550.

201361



capas o soportes inferiores metálicos, pueden acoplarse y vulcanizarse inmediatamente con la materia elástica, o pueden almacenarse para ulterior acoplamiento, según se precise.

555. En los casos en que los elementos metálicos revestidos han de conservarse durante algún tiempo, especialmente cuando el almacenaje se realiza en condiciones de poca limpieza, sobre el cemento adhesivo de este invento, debe aplicarse una capa protectora de un material elástico que puede ser idéntico, o por lo menos susceptible de adherirse al material a que finalmente ha de unirse el elemento metálico. Las inclusiones metálicas cubiertas primero con los adhesivos de este invento y luego con un cemento de caucho natural o materia elástica tipo Buna S, tendrán una afinidad suficiente para la mayor parte de materias elásticas que se vulcanicen fácilmente en ellas, de modo que puede usarse un solo tipo de masa protectora en cualquier establecimiento industrial, en el que se empleen los adhesivos de este invento. Además de proteger los elementos metálicos revestidos contra la contaminación, la capa protectora o cemento de cubierta proporciona la "pegajosidad elemental", que simplifica las operaciones de acoplamiento. La capa protectora o cubierta de cemento puede contener también agentes adicionales preparados para mejorar o modificar la unión;
560. por ejemplo, las materias elásticas sintéticas contienen generalmente pequeñas proporciones de antioxidantes tipo amina, que aceleran el endurecimiento de los adhesivos durante la etapa de vulcanización. Algunos materiales, tales como el caucho natural, pueden estar faltos de estos cuerpos y esta deficiencia puede corregirse por incorporación
- 570.
- 575.
- 580.



- de una emina adecuada, tal como la fenil- $\beta$ -naftilamina, a la capa o pasta protectora. La cantidad empleada, ha de ser aproximadamente la proporción que por regla general se incorpora a las materias elásticas sintéticas, por ejemplo, de 0,5 a 2,0%. Debe tenerse presente que el empleo de pasta protectora tiene principalmente por objeto el mantener limpia, en condiciones difíciles, la cara intermedia materia elástica-adhesivo. Si no se utiliza pasta protectora, y el adhesivo de las superficies de empalme de las inclusiones metálicas llega a ensuciarse, puede limpiarse satisfactoriamente para la adherencia, restregándolo con un paño mojado en metanol o disolvente análogo, que eliminará la suciedad sin arrastrar el caucho clorado.

ACOPLAMIENTO Y VULCANIZACION /

595. La materia elástica y el soporte revestido de adhesivo, se vulcanizan juntos en cualquier aparato adecuado dispuesto para sostener los componentes acoplados mientras se calientan a la temperatura de vulcanización. El tiempo de vulcanización, la presión y temperatura de la misma, etc., se determinarán por el material elástico del conjunto; esto es, cualesquiera condiciones suficientemente enérgicas para realizar la vulcanización de cualquier substancia elástica corriente, bastarán para conseguir el efecto de mojado mutuo del adhesivo y de la materia elástica, y para vulcanizar el adhesivo.

600. La discusión anterior se ha fundado especialmente en el hecho de que los adhesivos de este invento se aplicarán como cementos disolventes y se emplearán para ligar substancias elásticas con soportes metálicos. Sin embargo, los adhesivos de este invento pueden emplearse análogamente para

201361



la adherencia de una gran variedad de materiales de estos tipos y de otros, entre los cuales pueden citarse, como ejemplos:

615. METALES: Hierro fundido, Hierro forjado, Hierro dulce, Aceros, Aceros inoxidables, Aluminio, Duraluminio, Magnesio, Cobre, Plomo, Metal, Monel, Miquel, Zinc, Metales galvanizados, Latones, Bronces.

VARIOS: Porcelana, Vidrio, Alúmina, Madera, Papel, Algodón, Rayón.

620. MATERIAS ELASTICAS: Caucho natural, Copolímeros butadieno-estireno, Copolímeros, Butadieno-acrilonitrilo, Neopreno, Lactopreno, Poli-isopreno, Caucho butílico, Polibutadieno.

625. PLASTICOS: Resinas y laminados de fenol, Resinas y laminados de urea-formaldehído, Resinas vinílicas, Nylon, Saran, Esteres, Eteres y Nitratos de celulosa.

Análogamente, los adhesivos pueden aplicarse en condiciones diferentes del cemento o pasta, por ejemplo, en forma de una película seca que contenga la resina de diclorobutadieno y cualesquiera otros ingredientes que pueda ser conveniente incorporar con ella. El adhesivo puede aplicarse a las superficies de empalme de cada uno de los componentes a adherir entre sí, o a ambos, según las conveniencias que se indiquen.

TECNICAS ESPECIALES PARA LA RESISTENCIA A LOS DISOLVENTES -

635. En ciertos casos, puede ser conveniente incorporar algunos de los bien conocidos agentes "petrificantes" a las composiciones adhesivas de este invento, para favorecer la insolubilización del caucho clorado. Las últimas aplicaciones de este invento han demostrado que la vulcanización de una resina de diclorobutadieno dotada de propiedades de vul-

640.

20136



canización, como antes se indica, tiene el mismo efecto, de modo que a menudo no es preciso el empleo de agentes petrificantes. Sin embargo, en el caso de que sea conveniente el empleo de estos agentes, deben tenerse presentes las normas indicadas a continuación.

645. La mayor parte de los agentes petrificantes hasta ahora empleados darían lugar al posado o aglutinación de las resinas cloradas si los cementos de este invento se calentaran como antes se indica, con objeto de impedir o destruir la estructura "gel". En este caso, sin embargo, debe observarse una de las cuatro técnicas siguientes: (a) el cemento o pasta ha de estar constituido, predominantemente, por diclorobutadieno monómero, en cuyo caso es innecesaria la calefacción para evitar la formación de gel; (b) la adición del agente petrificante o de la resina clorada, ha de reprimirse hasta inmediatamente antes de emplear el adhesivo; (c) el cemento o pasta ha de graduarse de modo tal que la gelificación pueda destruirse a temperaturas relativamente bajas, y deben usarse agentes "petrificantes" especiales que no reaccionen a estas temperaturas relativamente bajas; (d) sobre el metal se distribuye un cemento que contenga solo la resina clorada y el agente petrificante, y sobre la capa de resina clorada se distribuye una capa separada de policlorobutadieno.

655. Con referencia a la técnica (a): implica el disolver el diclorobutadieno monómero, la resina clorada y el agente petrificante juntos, para formar un cemento. Puede emplearse disolvente además del monómero, pero en muchos casos será innecesario. El monómero se polimeriza espontáneamente y, por tanto, la composición ha de contener un inhibidor adecua-

670.



10

- do para impedir la polimerización prematura y la consiguiente gelificación del cemento; sin embargo, el inhibidor no ha de impedir la polimerización a las temperaturas de curado. Se ha comprobado que el para-cresol es muy adecuado para este objeto y que es eficaz a concentraciones de 0,25% aproximadamente y superiores, con respecto al peso de monómero.
675. El cemento preparado se aplica a las superficies a ligar, y el conjunto se vulcaniza del modo corriente.
- Con referencia a la técnica (b); la formación de
680. "gel" en soluciones de polidiclorobutadieno, requiere un tiempo apreciable, aproximadamente de 3 a 4 horas. Así pues, se prepara un cemento fluido de polidiclorobutadieno y resina que contenga cloro, (por ejemplo polimerizando el monómero líquido en solución, o desintegrando una solución de
685. polímero gelificada, por calefacción y enfriamiento inmediato), se añade el agente "petrificante" y el cemento se utiliza rápidamente antes de que pueda realizarse la transformación en gel.
- Con referencia a la técnica (c): como antes se
690. indicó las combinaciones especiales de disolventes reducirán la temperatura de desintegración de las estructuras gel de polidiclorobutadieno. Por este medio, la temperatura a que la estructura gel puede desintegrarse y evitarse, se reduce desde las temperaturas corrientes, próximas a 60°C. a unos
695. 30°C. Los polímeros, en otros casos menos deseables, de propiedades cristalinas poco acusadas, tienen, análogamente menos tendencia a formar geles y, consiguientemente está indicado su uso en cementos de este tipo. En combinación con estas técnicas, debe usarse un agente petrificante que
700. no dé lugar a la insolubilización de la resina clorada, a



las temperaturas relativamente bajas requeridas para la inhibición del gel. Para este objeto, la thiourea, es un agente petrificante preferido, sin embargo, pueden emplearse cualesquiera otros agentes petrificantes relativamente insolubles en las composiciones adhesivas a temperaturas bajas, pero que se transformen en parcialmente solubles a las temperaturas de curado. Como ejemplos de otros agentes petrificantes equivalentes a la thiourea pueden indicarse la di-o-tolilthiourea, la hexametenotetramina, la difenilguanidina, la di-o-tolilguanidina, el 2-mercaptobenzothiazol y el butilxantato de zinc.

Con referencia a la técnica (d): la resina clorada y el agente petrificante, se preparan como cemento o pasta de imprimación separado, que no precisa calor para impedir la formación de gel, de modo que no se introducen problemas de petrificación prematura. El polidiclorobutadieno se prepara en forma de capa protectora que no contenga resina clorada, de modo que puede calentarse para impedir la formación de gel, sin dar lugar a la petrificación de ninguna resina clorada. El metal se cubre primero con una capa del cemento de imprimación, resina clorada-agente petrificante, y luego con la capa protectora de cemento de polidiclorobutadieno. Una materia elástica curada o vulcanizada en contacto con la capa compuesta proporcionará una trabazón muy enérgica con el metal.

CARACTERISTICAS DE LA TRABAZON ADHESIVA -

Las juntas por adherencia, a que este invento se refiere, se distinguen perfectamente de las análogas hasta ahora obtenidas entre metales y substancias elásticas, por distintas características.



201361

1. Resistencia.
2. Seguridad.
3. Profundidad de trabazón.
4. Flexibilidad.
735. 5. Resistencia a la fatiga.
6. Resistencia al choque.
7. Resistencia a los disolventes.

740. Las uniones por adherencia que constituyen el objeto de este invento, se caracterizan por una elevada resistencia, de tal modo que el deterioro de cualquier conjunto unido ocurre invariablemente en el interior de la materia elástica, antes que en la línea de adherencia. La mayor parte de los adhesivos anteriores tiende a fallar en la línea de adherencia o cerca de ella. Análogamente, los adhesivos de este invento son de un resultado excelente; las superficies de no-adherencia, si alguna existe, en la cara de adherencia, se presentan muy raramente y en los casos raros en que llegan a observarse, su superficie es un porcentaje reducido del área de adherencia. Otra característica es la tendencia al deterioro, en cualquier conjunto, a ocurrir en un punto muy interior del material elástico, dejando por lo menos una fracción apreciable de pulgada de material intacto todavía adherido al soporte metálico; el efecto de esto, sobre la seguridad de las uniones en servicio, se comprenderá fácilmente. Otra característica es la flexibilidad del material de trabazón, que puede demostrarse por la flexión o curvatura repetida de la tira de metal de soporte a la que se ha ligado una materia elástica, de acuerdo con este invento. Al romperse finalmente el metal, se comprobará que la adherencia de la substancia elástica

745.

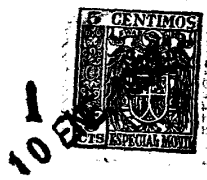
750.

755.

760.

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

201361



765. se conserva hasta el momento de la rotura del metal y no desaparece en las inmediatas proximidades de la solución de continuidad. Esta flexibilidad contribuye en alto grado a la resistencia, a la fatiga y al choque que demuestran los conjuntos obtenidos de acuerdo con este invento. Las estructuras con este tipo de adherencia, tienen además una resistencia notable a los disolventes y productos químicos.

770. Teniendo presente la discusión general anterior, se facilitan a continuación ejemplos detallados de la aplicación práctica de este invento. Las partes son en peso.

EJEMPLO 1 - A. PREPARACION DE 1, 2, 3, 4-TETRACLOROBUTANO SOLIDO.

- Butadieno . . . . . 12 libras/hora (1 mol.)
- Cloro gaseoso . . . . . 34 libras/hora (2,2 mol.)

775. Para esta parte del proceso, se dispuso un reactor cilíndrico de acero, vertical de 457 x 457 mm., provisto de serpentín de refrigeración y dotado de un impulsor agitador en forma de cono, cerca del fondo. Se montaron dos tubos horizontales de entrada que descargaban debajo del impulsor.

780. El funcionamiento fué continuo; el reactor estaba prácticamente lleno de tetraclorobutanos molidos producto de operaciones anteriores, y el cloro y el butadieno se introducían separadamente por los tubos de entrada respectivos. La temperatura se conservó a 75°C. por medio del serpentín de refrigeración y los reactivos entrantes no se secaron artificialmente con lo cual la corrosión resultante del reactor hizo que en el sistema figurara una pequeña cantidad de cloruro férrico que actuó como catalizador, favoreciendo la producción de la modificación sólida. Al aumentar la masa

785. de tetraclorobutano, por la reacción entre el cloro y el

790.

201381



butadieno, se extrajo aquél, se trató con aire para eliminar el cloruro de hidrógeno y se enfrió a la temperatura ambiente. La modificación sólida cristalizada se separó del líquido por medio de una centrífuga con una cesta-filtro, y se lavó en ésta con metanol. El producto lavado se utilizó como modificación de 1,2,3,4-tetraclorobutano de elevado punto de fusión, técnicamente puro, intermedio para la obtención de diclorobutadieno como se describe a continuación.

795.

B. PREPARACION DEL DICLOROBUTADIENO.

800. a) { (1,2,3,4-tetraclorobutano . . . . . 230 libras  
(modificación de elevado punto de fusión obtenida como se indicó)  
(Metanol . . . . . 285 libras
- b) (Solución acuosa de sosa cáustica. . . 230 libras  
( (con un 50% en peso de NaOH)

805. El aparato empleado comprendía una vasija alambique de 75 gallones (1 gallón = 0,454 litros) con camisa de caldeo y refrigeración y con una columna de reflujo en la parte superior. Esta columna de reflujo comprendía una torre de 101 mm. de diámetro y de 1,016 m. de altura, llena de

810. fibra de vidrio dispuesta verticalmente ("Fiberglas" fibra básica N° 800; peso total de fibra en la torre, 908 g.).

La columna, en su parte superior tenía un condensador parcial preparado para devolver el condensado a la columna, y un condensador final preparado para condensar y desviar,

815. como producto, los vapores que atravesaran al condensador parcial.

Los componentes indicados en "A" se cargaron en la vasija y la solución de sosa cáustica se introdujo durante un período de 8 horas. El condensador parcial se graduó para suministrar una proporción de reflujo de 1:1 (reflujo : mate-

820.



- rial total extraído de la columna). En estas condiciones, se calcula que la columna proporcionó una separación equivalente a 10 placas teóricas. Durante la mayor parte de la operación, la temperatura de la parte superior de la columna permaneció fija a 65°C.; el destilado descargado contenía alrededor del 50% en peso de diclorobutadieno. (Se observará que la temperatura relativamente baja de la parte superior del alambique, indica la formación de una mezcla azeotrópica de punto de ebullición mínimo, que contribuye en alto grado a la eficiencia de separación). Hacia el final de la operación, se suministró calor a la vasija alambique, y la temperatura de su parte superior se elevó gradualmente a 67°C. en cuyo punto se interrumpió la reacción. Al comenzar la operación se introdujo en el depósito un 1% aproximadamente de p-cresol, con respecto al peso del producto. Inmediatamente antes de la polimerización, a continuación descrita, el destilado recuperado del condensador final, se mezcló con agua para separar el diclorobutadieno del metanol, y se secó con cloruro cálcico. Este producto, que contenía una proporción apreciable del p-cresol estabilizador, pasó directamente a la polimerización, sirviendo el p-cresol para influenciar la polimerización en la dirección deseada.
825. Para demostrar el efecto de los materiales copolimerizables no-saturados asociados con el diclorobutadieno bruto, las fracciones sucesivas que pasaban por la destilación que acaba de describirse, después de separarlas del metanol, se guardaron independientemente hasta la polimerización, y en este momento se combinaron en distintas proporciones como se indica más adelante en el capítulo "POLIMERI-
- 830.
- 835.
- 840.
- 845.
- 850.

2013640



ZACION". Las densidades de las fracciones sucesivas, exentas de metanol, pero no polimerizadas, se determinaron y tomaron como ordenadas en la curva "A" de la figura 2, en la que las abscisas indican el rendimiento total hasta la

- 855. toma de muestras, como porcentaje ponderal del rendimiento teórico total posible. Las indicaciones "Fracción 1", "Fracción 2", etc. y los distintos tamaños de las líneas de cota, indican los intervalos a que se separaron las fracciones sucesivas. El efecto de lavar el 1,2,3,4-tetraclorobutadieno con alcohol, se indica en la rama de trazos "A-1" de la curva "A", rama que indica las propiedades obtenidas en una operación en que se omitió el lavado. La "Fracción 8" se separó de la operación en la que el lavado se omitió"

C. POLIMERIZACION.

- 865.           Diclorobutadieno . . . . . 100 partes  
               (fracción o fracciones como se indica en  
               la Tabla I, siguiente)  
               Tolueno . . . . . 233 "  
               Peróxido de benzoilo . . . . . 1 parte

Se preparó una serie de polímeros de acuerdo con la fórmula anterior usando en cada uno de los casos, como monómero, una mezcla de fracciones de diclorobutadieno e impurezas asociadas, obtenidas como antes se indicó y combinadas como figura en la Tabla I. En todos los casos la mezcla monómera escogida (conteniendo todavía p-cresol) el tolueno y el peróxido de benzoilo se mezclaron entre sí y se conservaron a 75°C. durante 5 horas, al final de las cuales se había polimerizado el 93% del material polimerizable.

- 870. La solución polímera resultante, conteniendo algo de material monómero, se preparó luego en composiciones adhesivas, del modo siguiente:

201361



880. D. PREPARACION.

- (Negro de humo . . . . . 100 partes  
(no-reforzante: "Thermax")
- a. (Caucho clorado . . . . . 295 partes  
(tipo 125 centipoises)
- (Nafta . . . . . 80 partes
- b. (Tolueno . . . . . 1.750 partes
- (Solución de polímero de diclorobutadieno 333 partes
- c. ( (preparada como antes se ha descrito:  
( contiene 30% de polímero y monómero  
( no convertido)

885.

Se prepararon una serie de mezclas de acuerdo con la

fórmula anterior, una para cada una de las soluciones de

890.

polímero obtenidas, tal como se ha descrito en "Polimeriza-  
ción". En cada uno de los casos, el negro de humo y el cau-  
cho clorado se mezclaron en un molino de rodillos y luego se  
dispersaron en la nafta por medio de una agitación enérgica.

895.

La solución resultante se calentó a 50°C. y la solución de  
polidiclorobutadieno, a 60°C., se añadió y mezcló, enfrián-  
dose a la temperatura ambiente lamezcla, con agitación con-  
tinua. El producto resultante era un gel o cemento estable  
y uniformemente dispersado de consistencia fluida. Las so-  
luciones enfriadas sin agitación, dieron lugar a un gel

900.

consistente y espeso de difícil manejo.

E. ENSAYO Y APLICACION.

Cada uno de los cementos o pastas preparados como en-  
tes se indica, se sometió a una serie de ensayos que imita-  
ban las aplicaciones prácticas, como sigue:

905.

METALES ADHERIDOS: Hierro fundido, Hierro forjado, Hie-  
rro dulce, Acero, Acero inoxidable, Aluminio, Magnesio, Cobre,  
Plomo, Metal Monel, Niquel, Zinc, Acero galvanizado, Latón,  
Bronce.

910.

MATERIAS ELASTICAS ADHERIDAS: (Todos estos material es  
contenían agentes de vulcanización corrientes y pigmentos



10

915. adecuados para el tipo de material indicado). Caucho natural para llantas, Material elástico, Butadieno-estireno, para llantas, Material elástico butadieno-acrilonitrilo para revestimiento depósitos carburantes, Material para tubería de neopreno, Goma lactopreno, Goma poli-isopreno, Caucho butilo para neumáticos.

920. Cada uno de los cementos o pastas adhesivas preparados como antes se indica, se empleó para adherir muestras de cada uno de los metales mencionados a cada uno de los materiales elásticos de la lista. Las estructuras de las muestras adheridas y ensayos con ellas realizados, se detallan a continuación. En todos los casos, la superficie metálica se limpió con chorro de arena, se desengrasó con un disolvente, se revistió con el cemento o pasta aplicado con un

925. cepillo, y se secó sin observar precauciones especiales distintas de la limpieza corriente. Para su aplicación el cemento se fluidificó calentándolo a 60°C., se aplicó con un cepillo a la superficie metálica de adherencia, y se secó a la temperatura ambiente. Se reunieron el material elástico y la superficie metálica revestida, vulcanizándose en una prensa para moldear caucho, a una temperatura y durante un tiempo adecuado para el material elástico sometido a ensayo, corrientemente 30 minutos a 150°C., con objeto de vulcanizar el material elástico y el adhesivo y conseguir su yuxtaposición en íntimo contacto mutuo.

930. En todos los casos se consiguieron adherencias altamente satisfactorias. Los detalles mecánicos de las estructuras adheridas y de los ensayos realizados con ellas, figuran a continuación.

F. ENSAYOS Y ESTRUCTURAS DE ENSAYO.

940. 1. Estructuras para "aguante en caliente", tensión, etc.

201361



945. Por medio del adhesivo de la composición escogida se unió una tira del material elástico elegido, de 76,20 x 25,4 x 3,18 mm. a una tira del metal escogido, realizándose la adherencia entre las caras de 76,20 x 25,4 mm. Se suprimió el adhesivo en una sección de 6,45 cm<sup>2</sup>. de un extremo de las superficies yuxtapuestas, para dejar una aleta suelta, de material elástico.

## 2. Ensayos de porcentaje de adherencia.

950. La aleta suelta, de material elástico, de la muestra sometida a ensayo, se arrancó o separó ejerciendo tracción en dirección paralela a la dimensión de 76,20 mm. del conjunto y de alejamiento del extremo en el que se había suprimido el adhesivo. Dado que el deterioro tendía a presentarse en el interior del material de caucho, era preciso cortarlo periódicamente hasta el metal. Se tomó nota

955. del tanto por ciento de adherencia, o sea del porcentaje de la superficie metálica de unión que quedaba cubierta con material elástico. El ensayo se realizó: (1) con muestras todavía calientes, inmediatamente después de salir de la

960. prensa de vulcanización; el porcentaje de superficie adherida, figura como "aguante en caliente"; (2) con muestras enfriadas a la temperatura ambiente; el porcentaje de superficie adherida se indica en "normal"; y, todavía en otras

965. muestras que se habían sometido a un ciclo de "envejecimiento" térmico calentándolas en un horno a 155°C. durante una hora y a 175°C. durante otra hora; la tracción sobre esas muestras se aplicó mientras estaban todavía calientes a causa del ciclo térmico de ensayo; los resultados se encuentran en "ensayo térmico". Las composiciones y los ensayos, figuran en la Tabla I siguiente.

970.



T A B L A I.

Composition of monomers - Composición de los monómeros.  
(%, on basis of polymer weight) - %, sobre la base de peso de polímero.

Fraction - Fracción.

- 975. Superstrate - Capa superior (o sea, material elástico).  
Substrate - Capa inferior (o sea, metal, etc).  
Tests - (% adhesión) - Ensayos (% de adherencia)  
Hot pull - Aguante en caliente (o tracción en caliente)  
Normal - Normal.
- 980. Heat tests - Ensayo térmico (después del "envejecimiento")  
Item Nº - Partida o muestra Nº  
Rubber - Caucho  
Neoprene - Neopreno  
Lactoprene - Lactopreno
- 985. Steel - Acero  
Brass - Bronce o latón  
Dural - Duraluminio.  
(Lo que no se traduce, puede dejarse igual por ser símbolos químicos o comerciales.

990.

NOTAS A LA TABLA I.

- 1.- Composición corriente de materia elástica butadieno-estireno, vulcanizable, durómetro 60.
- 2.- Composición corriente de caucho natural, vulcanizable, durómetro 40.
- 995. 3.- Composición corriente de materia elástica butadieno-acrilonitrilo, vulcanizable.
- 4.- Composición corriente de neopreno, vulcanizable.
- 5.- Composición vulcanizable de un copolímero de "lactopreno EV", un copolímero elástico de acrilato etílico, con proporciones pequeñas de éter cloroetil vinílico.
- 1000.

201361



10 ENE.

Inspeccionando la Tabla, resulta evidente (Partidas N° 16-25) que los mejores resultados totales se obtienen con resinas derivadas de monómeros que contienen una pequeña proporción de las últimas fracciones de diclorobutadieno. La omisión de estas fracciones (Partida N° 32) se traduce en propiedades algo menos convenientes de "aguante en caliente". La inclusión de las primeras porciones y de las fracciones obtenidas después de la 6ª y de las últimas en el caso de no llevarse a cabo el lavado del tetraclorobutano primitivo con metanol (Partidas N° 1,4,14) en lugar, análogamente, a un descenso de los mejores resultados. La resina adhesiva de las Partidas 16-25 se consideró como tipo preferido.

3.- Ensayos de fatiga a la cizalladura.

Las muestras para estos ensayos se prepararon de cada uno de los pares de metales y materias elásticas antes indicados. En todos ellos se adhirió una hoja de 25,4 x 152,4 x 6,35 mm. a dos placas metálicas planas, de éstas en cada una de las caras de 25,4 x 152,4 mm. La hoja de materia elástica, empleando el procedimiento general de este ejemplo y el adhesivo preferido de las Partidas 16-25 de la Tabla I. El conjunto se sometió al ensayo de fatiga en una máquina en la que una de las placas metálicas permanecía fija, y la otra estaba sometida a un movimiento alternativo paralelo a la dimensión mayor de la hoja de material elástico, con una carrera de 6,35 mm. y una frecuencia o periodicidad de 250 ciclos por minuto. En todos los casos las muestras resistieron el ensayo durante más de dos semanas.

1030. EJEMPLO 2 - COPOLIMERO DE 1,2-DICLOROBUTADIENO.

20136 10



Preparación del copolímero.

	2,3-diclorobutadieno-1,3 . . . . .	100, 95, 90,	o 75 partes
	1,2-diclorobutadieno-1,3 (correspon- dientemente)	0, 5, 10,	o 25 "
	tolueno . . . . .		233 "
1035.	peróxido de benzoilo . . . . .		1 "

Se preparó una serie de copolímeros, empleando el 2,3-diclorobutadieno-1,3 y el 1,2-diclorobutadieno-1, en las proporciones de 100:0, 95:5, 90:10, 85:15 y 75:25 como se indica en la fórmula. La polimerización, en todos los casos

1040. se realizó exactamente igual a lo descrito en el ejemplo 1.

Combinación.

	Solución de polímero . . . . .		partes
	(preparada como acaba de describirse con- teniendo 30% de resina)		
	Caucho clorado . . . . .		300 "
1045.	Tolueno . . . . .		57 "

Se prepararon una serie de cementos, de acuerdo con la fórmula anterior, empleando cada una de las soluciones de polímero preparadas como se describen "polimerización" cada una de ellas con las proporciones 200 o 300 partes de caucho clorado, formando en total tres cementos. Cada uno de éstos se ensayó ligando al acetato de material elástico butadieno-estireno GR-S para cubiertas, durómetro 60, y un material de caucho natural para cubiertas, durómetro 50, realizándose los ensayos como se describe en

1055. el Ejemplo I. Los resultados están reunidos en la Tabla II.

T A B L A II .

Percent Adhesion With Cements Containing - Porcentaje de adherencia con cementos o adhesivos conteniendo

Clorinated Rubber - Caucho clorado

Adhering GR-S - Ligando GR-S

1060. Adhering Natural Rubber - Ligando caucho natural



201361

Hot Pull - Aguante en caliente

Normal - Normal

Heat Tests - Ensayo térmico (después del "envejecimiento")

Percent 1,2-dichlorobutadiene-1,3 in copolymer - % de 1,2-diclorobutadieno-1,3 en el copolímero.

1065. De la inspección de la Tabla resulta evidente que los copolímeros que contenían alrededor del 10% del comonomero (1,2-diclorobutadieno-1,3) proporcionaron los mejores resultados totales, especialmente en el aguante o tracción en caliente. Se observará también una ligera superioridad

1070. en los cementos con el 16% de caucho clorado. El distinto comportamiento del caucho natural se hace observar por el hecho de que el aguante o tracción en caliente mejora en menor grado cuando el cemento se ajusta hacia las composiciones preferidas; se cree que éste refleja la ausencia

1075. de estabilizadores tipo amina en el caucho natural, y el consiguiente endurecimiento más lento del adhesivo durante la vulcanización. Esto puede remediarse por la inclusión de una pequeña cantidad de una amina en el material de caucho o en un cemento protector interpuesto entre el adhesivo

1080. y el material de caucho.

EJEMPLO 3 - CEMENTO PROTECTOR.

Material convencional de caucho natural para cubiertas . . . . . 15 partes

2,4-diamino-difenil amina . . . . . 0,2 partes

1085. Gasolina inodora . . . . . 100 partes

El caucho natural se adhirió al acero empleando típicamente el procedimiento del Ejemplo 1 y el cemento de las Partidas 16-25 de la Tabla I. La única diferencia consistía en aplicar, sobre la capa de adhesivo y antes de aplicar

1090. el caucho, un cemento protector, de los componentes indicados

20136



al principio de este Ejemplo. La adherencia para la tracción en caliente, a la temperatura ambiente y después del envejecimiento térmico fué el 100% en todos los casos.

1095. Se obtuvieron resultados análogos empleando otros cementos protectores en los que la 2,4-diamino-difenil amina estaba sustituida por otras aminas tales como fenil-β-naftilamina, fenil-α-naftilamina, N,N'-difenil-p-fenileno-diamina, N,N'-di-β-naftil-para-fenileno-diamina y hexametileno-tetramina.

1100. EJEMPLO 4 - COPOLIMERO DE ESTIRENO.

- |     |   |  |            |
|-----|---|--|------------|
| "A" | { | Caucho clorado . . . . .   | 10 partes  |
|     |   | (Cloro 65%, viscosidad 90 centipoises<br>(en solución en tolueno al 20% a 25°C.) |            |
|     |   | Estireno . . . . .   | 10 partes  |
|     |   | Diclorobutadieno . . . . .   | 30 partes  |
|     |   | Para-cresol. . . . .   | 0,3 partes |
|     |   | Tolueno (enfriado a 0°C.) . . . . .  | 20 partes  |

1105. Los ingredientes indicados en "A" se calentaron juntos a 100°C. hasta realizar la polimerización enérgica, después de lo cual la masa se enfrió inmediatamente por adición del tolueno. El cemento resultante se utilizó para adherir los componentes de un dispositivo de anillo para un motor, concéntrico, de Buna S, vulcanizándose el conjunto en una prensa a 130°C. durante 40 minutos. La adherencia entre los componentes elástico y metálico del accesorio resistieron una carga vibratoria prolongada y enérgica. Se obtuvieron resultados análogos empleando otros monómeros en lugar del estireno; entre ellos cloruro vinílico, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, y otros.

1110. Se obtuvieron resultados análogos empleando otros monómeros en lugar del estireno; entre ellos cloruro vinílico, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, y otros.

1115. Se obtuvieron resultados análogos empleando otros monómeros en lugar del estireno; entre ellos cloruro vinílico, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, y otros.

EJEMPLO 5 - SUBSTITUCION DEL CAUCHO CLORADO.

Polibutadieno clorado (conteniendo 56% de cloro, con una viscosidad de 100 centipoises en solución al 20% de tolueno a 25°C.)

1120. o "Parlon X" (un poli-isopreno clorado)



Se prepararon cementos análogos a los de la Tabla I, Partidas Nº 4, 13 y 16 y 30, con la excepción de que el caucho clorado se substituyó por uno u otro de los productos sintéticos clorados que figuran al principio de este

1125. Ejemplo. Se obtuvieron resultados satisfactorios en todos los casos. Se observó un aguante en caliente inferior en algunas ocasiones, pero esta dificultad se comprobó que podía evitarse por el empleo de un cemento protector conteniendo amina, tal como se describe en el Ejemplo 3.

1130. EJEMPLO 6 -

- |       |  |            |
|-------|--|------------|
|       | (Caucho clorado . . . . .                  | 125 partes |
|       | (viscosidad 125 centipoises a 25°C. en     |            |
| A     | { una solución de tolueno al 20%, cloro    |            |
|       | { (64,8%)                                  |            |
|       | Diclorobutadieno . . . . .                 | 500 partes |
|       | p-cresol . . . . .                         | 5 partes   |
|       | (Thiourea . . . . .                        | 19 partes  |
| 1135. | B { Negro de humo (no reforzante). . . . . | 3 partes   |
|       | { Tolueno. . . . .                         | 62 partes  |
|       | { Xileno . . . . .                         | 50 partes  |

Los ingredientes de "A" se disolvieron juntos y se calentaron a 87°C. en un baño de agua, durante 8,5 minutos, ascendiendo la temperatura desde 24° a 61°C. durante este tiempo; la masa se enfrió a continuación a 30°C. Los ingredientes de B se habían molido juntos durante 6 horas en un molino de bolas, y esta mezcla se añadió a la masa enfriada.

1140. El cemento resultante se aplicó a un accesorio de acero para un sumidero decombustible, y se secó. Alrededor del accesorio se prepararon capas de un material elástico "modificado"

1145. de butadieno-acrilonitrilo (material elástico obtenido de 45% de acrilonitrilo y 55% de butadieno, componentes copolimerizados en presencia de agentes "modificadores" o "reguladores", tales como mercaptanes con, por lo menos, 6 átomos

1150. de carbono por molécula en una cadena alifática, por ejemplo,

20136 110



1155. dodecilmercaptan) y el conjunto se vulcanizó en una prensa durante 25 minutos a 145°C. El conjunto vulcanizado se aplicó a un depósito para carburante, de composición elástica sin vulcanizar, y el conjunto así obtenido se sometió a una vulcanización con vapor libre a 150°C durante 75 minutos, La combinación se sumergió luego en carburante para aviación a 25°C. A las 240 horas de inmersión, la resistencia de la junta adhesiva no se había alterado; el deterioro ocurría eventualmente por desintegración del material.

1160. EJEMPLO 7 -

Se revistieron con los cementos de la Tabla I, Partidas N° 32 y 16 respectivamente, dos planchas de resina de melamina que se combinaron con una plancha de material elástico copolímero de butadieno-acrilonitrilo y se vulcanizaron en una prensa, a 140°C. durante 25 minutos. En ambos casos se obtuvieron excelentes adherencias.

EJEMPLO 8 -

1170. Resina de copolímero cloruro vinílico-acetato  
 vinílico . . . . . 10 partes  
 Monómero de diclorobutadieno. . . . . 10 partes  
 Tricloroetileno . . . . . 60 partes

Estos ingredientes se disolvieron juntos para formar un cemento, con el que se revistieron tiras de un material elástico de butadieno-acrilonitrilo que se juntaron y vulcanizaron en una prensa a 150°C. durante 25 minutos. Se obtuvo una unión muy resistente.

1175. EJEMPLO 9 -

1180. Se utilizó el cemento de la Tabla I Partida N° 16 para adherir un material corriente GR-S en tiras a un lactopreno EV coloreada en blanco. El cemento se distribuyó y secó sobre el material GR-S, y el lactopreno EV se aplicó sobre la superficie revestida vulcanizándose el conjunto en

201361



una prensa a 140°C. durante 25 minutos. Se obtuvieron adherencias excelentes. Los dos materiales elásticos de referencia, son bastante difíciles de adherir entre sí por medio de cualesquiera adhesivos ensayados.

1185.

EJEMPLO 10 -

Tolueno . . . . .	70,0	partes
2,3-diclorobutadieno-1,3 (a) . . . . .	27,6	"
Acrilonitrilo . . . . .	2,4	"
Peróxido de benzoilo . . . . .	0,3	"

(a) - Esencialmente, 2,3-diclorobutadieno-1,3-pero con-

1190.

teniendo compuestos acetilénicos, tales como 1-cloro-1-buteno-3-ino en grado tal que el análisis infra-rojo acuse la presencia de 4% del componente - C = C-

Los ingredientes anteriores se agitaron juntos, a 75°C. durante 4,5 horas. Al final de este tiempo la mezcla

1195.

de reacción se añadió a una solución, a 75° C. de los cuerpos siguientes:

Tolueno . . . . .	404,1	partes
Caucho clorado . . . . .	73,84	"
Colorante rojo inerte soluble en aceite . . . . .	1,00	"

1200.

La solución resultante se enfrió a la temperatura ambiente, con agitación rápida y proporcionó una pasta de gel continuamente suelto susceptible de verterse y distribuirse convenientemente.

1205.

Se utilizaron porciones de esta composición para adherir cada uno de los metales a cada uno de los materiales elásticos antesindicados en el Ejemplo I, "Ensayos y Aplicación". El procedimiento utilizado fué el mismo del Ejemplo I. En todos los casos se obtuvieron una adherencia excelente y notables propiedades de aguante o tracción en caliente.

1210.

EJEMPLO 11 -

201361



- Se utilizó el adhesivo de la Tabla I, partida N° 16 para adherir entre sí los diferentes metales indicados en el Ejemplo 1, en todas las combinaciones posibles. En todos los casos, el adhesivo se distribuía y secaba sobre los metales, que luego se reunían y vulcanizaban en una armadura de sostén, a 135°C. durante 30 minutos. En todos los casos se consiguieron adherencias excelentes.
- 1215.
- De la discusión general anterior, y de los Ejemplos detallados, se deduce que este invento proporciona agentes nuevos y enérgicos para la unión por adherencia, para materiales elásticos, metales y otros artículos. Especialmente, al aplicarse a la adherencia de materiales elásticos con metales, el procedimiento de este invento puede llevarse a cabo con precauciones menos complicadas, y con resultados
- 1220.
- más seguros que los obtenidos con los procedimientos hasta ahora conocidos. Además, este invento puede aplicarse empleando materiales de preparación común. Este invento se presta a la aplicación en la industria, por su adaptabilidad a una gran variedad de materiales, permitiendo una gran
- 1225.
- especialización de los tipos de adhesivos y de los procedimientos. Los cementos o adhesivos preferidos poseen una resistencia excelente incluso a temperaturas elevadas, permitiendo el manejo brusco de objetos recién salidos de las prensas de vulcanización y similares. Los adhesivos se han
- 1230.
- empleado con éxito en una gran variedad de combinaciones prácticas material-plástico-metal, tales como accesorios para montaje de motores, manguitos y soportes silenciadores, manguitos de torsión, amortiguadores de vibración, dispositivos de arrastre en los ferrocarriles, placas de sujeción
- 1235.
- en ferrocarriles, roldanas, ruedas de llanta macizas, y
- 1240.

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL- 43 -



otras combinaciones análogas.

2013601

- N O T A -

1245. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que los procedimientos anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España; "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ADHESIVOS, ESPECIALMENTE PARA LIGAR MATERIAS ELASTICAS CON METALES"; caracterizándose por lo siguiente:
1255. 1º - Procedimiento de fabricación de adhesivos, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque aquellos comprenden un disolvente orgánico, una sustancia escogida del grupo constituido por (A) 2,3-diclorobutadieno-1,3 (B) polímeros resinosos de éste, y (C) copolímeros resinosos del mismo con compuestos no-saturados copolimerizables con él y conteniendo por lo
1260. menos 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con ellos, y una resina de trabazón escogida del grupo formado por (a): (1) neopreno clorado, (2) cloruro polivinílico y (3) cloruro de polivinilideno y (b): (1) caucho clorado, clorhidrizado y clorado-clorhidrizado, (2) balata, (3)
1265. gutapercha, (4) goma Chilte (5) polibutadieno, (6) poliisopreno y (7) copolímeros de butadieno-estireno.
1270. 2º - Procedimiento de fabricación de adhesivos, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque aquéllos comprenden un disolvente orgánico, un gel desintegrado de una sustancia escogida del

otras combinaciones análogas.

- NOTA -



201361

1245. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que los procedimientos anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ADHESIVOS Y SU APLICACION, ESPECIALMENTE PARA LIGAR MATERIAS ELASTICAS CON METALES"; caracterizándose por lo siguiente:

1255. 1º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque aquellos comprenden un disolvente orgánico, una substancia escogida del grupo constituido por (A) 2,3-diclorobutadieno-1,3 (B) polímeros resinosos de éste, y (C) copolímeros resinosos del mismo con compuestos no-saturados copolimerizables con él y conteniendo
1260. por lo menos 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con ellos, y una resina de trabazón escogida del grupo formado por (a): (1) neopreno clorado, (2) cloruro polivinílico y (3) cloruro de polivinilideno y (b): (1) caucho clorado, clorhidrizado y clorado-clorhidrizado, (2) balata, (3) gutapercha, (4) goma Chilte (5) polibutadieno, (6) poli-isopreno
1265. y (7) copolímeros de butadieno-estireno.

1270. 2º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque aquéllos comprenden un disolvente orgánico, un gel desintegrado de una substancia

201364



- escogida del grupo constituido por homopolímeros resinosos de 2,3-diclorobutadieno-1,3 y copolímeros de éste con otros compuestos no saturados copolimerizables con él y conteniendo, por lo menos, 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con ellos y una resina de trabazón elegida del grupo
1275. constituido por (a): (1) policloropreno (2) cloruro de polivinilo y (3) cloruro de polivinilideno clorados y (b): (1) caucho (2) balata (3) gutapercha (4) goma Chilte (5) polibutadieno (6) poli-isopreno sintético y (7) copolímeros de butadieno-estireno, clorados, clorhidrizados y clorado-clorhidrizados, habiéndose formado dicho gel suelto o desintegrado calentando la composición a una temperatura superior a 60°C. para disolver la masa, y enfriando luego con agitación enérgica.
- 1280.
1285. 3<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos, y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque aquéllos comprenden un disolvente orgánico, un gel desintegrado de un copolímero de los materiales destilados del 2,3-diclorobutadieno-1,3 bruto,
1290. en el intervalo indicado por las fracciones 2, 3, 4, 5 y 6, de la gráfica de la figura 2, junto con una resina de trabazón o moldeo escogida del grupo constituido por (a): (1) policloropreno, (2) cloruro de polivinilo, (3) cloruro de polivinilideno clorados, y (b): (1) caucho, (2) balata, (3)
1295. gutapercha, (4) goma Chilte, (5) polibutadieno, (6) poliisopreno sintético, y (7) copolímeros de butadieno-estireno clorados clorhidrizados y clorado-clorhidrizados, habiéndose formado dicho gel desintegrado o suelto, calentando la composición a una temperatura superior a 60°C. para disolver la
1300. masa, y enfriando luego con agitación enérgica.



1954

201361

4º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque aquellos comprenden un disolvente orgánico, un gel desintegrado o suelto de un copolímero de los materiales destilados del 2,3-diclorobutadieno-1,3 bruto, en el intervalo indicado por las fracciones 2,3,4,5 y 6, de la gráfica de la figura 2, junto con caucho clorado, habiéndose preparado dicho gel desintegrado o suelto, calentando la composición a una temperatura superior a 60°C. para disolver la masa, y enfriando luego con agitación enérgica.

1305.

1310.

5º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque aquéllos comprenden una mezcla que contiene tolueno, un gel desintegrado o suelto de un polímero de 2,3-diclorobutadieno-1,3 y polibutadieno clorado, habiéndose formado dicho gel desintegrado o suelto, calentando la composición a una temperatura superior a 60°C. para disolver la masa, y calentando luego con agitación enérgica.

1315.

1320.

6º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una estructura que comprende una capa inferior o soporte, una capa superior y una capa interpuesta de los mismos, que contiene una substancia escogida del grupo constituido por (A) 2,3-diclorobutadieno-1,3, (B) polímeros resinosos de éste y (C) copolímeros resinosos del mismo con compuestos no-saturados copolimerizables con él, y conteniendo por lo menos, 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3, copolimerizado con ellos.

1325.

1330.

201361



7<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos

y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una estructura que comprende una capa inferior o soporte, una capa

1335. superior y una capa interpuesta de los mismos, que contiene una sustancia escogida del grupo formado por (A) 2,3-diclorobutadieno-1,3, (B) polímeros resinosos de éste y (C) copolímeros resinosos del mismo con compuestos no-saturados copolimerizables con él, y conteniendo por lo menos, 60% de

1340. 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con ellos, y una resina de trabazón o moldeo escogida del grupo constituido por (a): (1) neopreno, (2) cloruro de polivinilo y (3) de cloruro de polivinilideno, clorados, y (b): (1) caucho, (2)

1345. balata, (3) gutapercha (4) goma Chilte, (5) polibutadieno, (6) poli-isopreno, y (7) copolímeros de butadieno-estireno, todos ellos clorados, clorhidrizados y clorado-clorhidrizados.

8<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos

y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una estructura que comprende una capa inferior o soporte metálico

1350. y una capa superior de material elástico, y una capa adhesiva interpuesta que comprende una sustancia seleccionada del grupo constituido por (A) 2,3-diclorobutadieno-1,3, (B) po-

1355. límeros resinosos de éste y (C) copolímeros resinosos del mismo, con compuestos no-saturados copolimerizables con él y que contienen por lo menos 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con ellos.

9<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos

y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una es-

1360.

2013610



- estructura que comprende una capa inferior o soporte metálico escogido de la clase de materiales constituida por hierro fundido, hierro forjado, hierro dulce, acero, acero inoxidable, aluminio, duraluminio, magnesio, cobre plomo, metal
1365. Monel, níquel, zinc, metales galvanizados, latón y bronce, una capa superior elástica elegida de la clase de materiales elásticos constituidos por caucho natural, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, policloropreno, lactopreno, poli-isopreno, caucho butílico y polibutadieno, y una capa adhesiva interpuesta, que
1370. comprende una substancia escogida del grupo formado por homopolímeros resinosos de 2,3-diclorobutadieno-1,3 y copolímeros resinosos de éste con compuestos no-saturados copolimerizables con él y que contienen por lo menos 60% de
1375. 2,3-diclorobutadieno-1,3, copolimerizado con ellos y una resina de trabazón o moldeo seleccionada del grupo constituido por (a): (1) policloropreno (2) cloruro de polivinilo, (3) cloruro de polivilideno clorados y (b): (1) caucho, (2) balata, (3) gutapercha, (4) goma Chilte, (5) polibutadieno,
1380. (6) poli-isopreno sintético, y (7) copolímeros de butadieno-estireno, todos ellos clorados, clorhidrizados y clorado-clorhidrizados.

- 10<sup>2</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una estructura que comprende una capa inferior o soporte de acero, una capa superior elástica escogida de la clase de materiales elásticos constituida por caucho natural, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, policloropreno, lactopreno, poli-isopreno, caucho butí-
- 1385.
- 1390.

201361



1395. lico, y polibutadieno, y una capa adhesiva interpuesta que comprende una substancia escogida del grupo constituido por homopolímeros resinosos de 2,3-diclorobutadieno-1,3 y copolímeros resinosos de éste con compuestos no-saturados copolimerizables con él y conteniendo por lo menos 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con ellos, junto con caucho clorado.

1400. 11º - Procedimiento de fabricación de adhesivos, y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una estructura que comprende una capa inferior o soporte de acero, una capa superior de material elástico escogido de la clase de materiales elásticos que comprende: caucho natural, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, policloropreno, lactopreno, poli-isopreno, 1405. caucho butílico y polibutadieno, y una capa adhesiva interpuesta que comprende una substancia seleccionada del grupo constituido por homopolímeros resinosos de 2,3-diclorobutadieno-1,3 y copolímeros resinosos de éste con compuestos no-saturados copolimerizables con él y conteniendo por lo menos 1410. 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con ellos, junto con polibutadieno clorado.

1415. 12º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una estructura que comprende una capa inferior o soporte de acero, una capa superior de caucho natural y, dos capas adhesivas interpuestas, la primera de ellas adyacente a la capa inferior y que comprende un copolímero de las fracciones 1420. destiladas del 2,3-diclorobutadieno-1,3 bruto, en el

201361



1425. intervalo indicado como fracciones 2,3,4,5 y 6, en la gráfica de la figura 2, y siendo la segunda de dichas capas adhesivas intermedia entre la primera capa y la capa superior y estando constituida por un material elástico que contiene una amina.

1430. 13<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una estructura que comprende una capa inferior o soporte de acero, una capa superior que contiene un copolímero elástico de butadieno y estireno, y una capa adhesiva interpuesta, que comprende un copolímero de las fracciones que destilan del 2,3-diclorobutadieno-1,3 bruto, en el intervalo indicado como fracciones 2,3,4,5 y 6, en la gráfica de la figura 2, junto con caucho clorado.

1440. 14<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una estructura que comprende una capa inferior o soporte de acero, una capa superior que contiene un copolímero elásticos de butadieno y estireno, y una capa adhesiva interpuesta que comprende un polímero de 2,3-diclorobutadieno-1,3 junto con polibutadieno clorado.

1445. 15<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos, y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque la aplicación de aquéllos comprende el superponer una capa inferior y otra superior, con una capa adhesiva interpuesta que comprende una sustancia seleccionada del grupo constituido por (A) 2,3-diclorobutadieno-1,3, (B) polímeros resinosos de éste y (C) copolíme-

1450.

201381



ros resinosos del mismo con compuestos no-saturados copolimerizables con él y conteniendo por lo menos 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con ellos, y el someter el conjunto al curado o vulcanización por calor.

1455.

16º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque la aplicación de aquéllos comprende el superponer una capa inferior o soporte metálico y una capa superior elástica con una capa adhesiva que com-

1460.

prende una substancia seleccionada del grupo constituido por (A) 2,3-diclorobutadieno-1,3 (B) polímeros resinosos de éste y (C) copolímeros resinosos del mismo con compuestos no-saturados copolimerizables con él y conteniendo por lo menos 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con

1465.

ellos, y sometiendo el conjunto al curado o vulcanización por calor.

17º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque la aplicación de aquéllos

1470.

comprende el superponer una capa inferior o soporte metálico seleccionado de la clase de materiales constituida por hierro fundido, hierro forjado, hierro dulce, acero, acero inoxidable, aluminio, duraluminio, magnesio, cobre, plomo, metal Monel, níquel, zinc, metales galvanizados, latón y bronce,

1475.

y una capa superior elástica escogida de la clase de materiales elásticos constituida por caucho natural, e copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, policloropreno, lactopreno, poli-isopreno, caucho butílico, y polibutadieno, con una capa adhesiva interpuesta que com-

1480.

prende una substancia seleccionada del grupo formado por



201361

- homopolímeros resinosos de 2,3-diclorobutadieno-1,3 y copolímeros resinosos de éste con compuestos no-saturados copolimerizables con él y conteniendo por lo menos 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con ellos, y una resina de trabazón o moldeo seleccionada del grupo constituido por
1485. (a): (1) policloropreno, (2) cloruro polivinílico y (3) cloruro de polivinilideno clorados, y (b): (1) caucho, (2) balata, (3) gutapercha, (4) goma Chilte, (5) polibutadieno, (6) poli-isopreno sintético y (7) copolímeros de butadieno-estireno todos ellos clorados clorhidrizados y clorado-clorhidrizados, y el someter el conjunto al curado o vulcanización por calor.
1490. 18° - Procedimiento de fabricación de adhesivos, y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque la aplicación de aquéllos comprende el superponer una capa inferior o soporte metálico seleccionado de la clase de materiales constituida por hierro fundido, hierro forjado, hierro dulce, acero, acero inoxidable, aluminio, duraluminio, magnesio, cobre, plomo, metal Monel, níquel, zinc, metales galvanizados, latón y bronce y una capa superior elástica escogida de la clase de materiales elásticos formada por caucho natural, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, policloropreno, lactopreno, poli-isopreno, caucho butílico y poli
1495. butadieno, con una capa adhesiva interpuesta que comprende una substancia escogida del grupo constituido por homopolímeros resinosos de 2,3-diclorobutadieno-1,3 y copolímeros resinosos de éste con compuestos no-saturados copolimerizables con él y conteniendo por lo menos 60% de 2,3-diclorobutadieno-
1500. 1,3 copolimerizado con ellos junto con caucho clorado, y el
1505. 1510.

201361



someter el conjunto al curado o vulcanización por calor.

19<sup>a</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos

y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque la aplicación de aquéllos

1515.

comprende el superponer una capa inferior o soporte metálico seleccionado de la clase de materiales constituida por hierro fundido, hierro forjado, hierro dulce, acero, acero inoxidable, aluminio, duraluminio, magnesio, cobre, plomo, metal Monel, níquel, zinc, metales galvanizados, latón y bronce, y

1520.

una capa superior elástica seleccionada de la clase de materiales elásticos constituida por caucho natural, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, policloropreno, lactopreno, poli-isopreno, caucho butílico y polibutadieno, con una capa adhesiva interpuesta que compren-

1525.

de una substancia escogida del grupo constituido por homopolímeros resinosos de 2,3-diclorobutadieno-1,3 y copolímeros resinosos de éste con compuestos no-saturados copolimerizables con él y conteniendo por lo menos 60% de 2,3-diclorobutadieno-1,3 copolimerizado con ellos, junto con polibutadieno clorado y el someter el conjunto al curado o vulcanización por calor.

1530.

20<sup>a</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos,

y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque la aplicación de aquéllos comprende el superponer una capa inferior o soporte de acero

1535.

y una capa superior de caucho natural, con una capa adhesiva interpuesta que comprende un copolímero de las fracciones que destilan del 2,3-diclorobutadieno-1,3 bruto, en el intervalo indicado como fracciones 2,3,4,5 y 6, en la gráfica de la figura 2, junto con caucho clorado, y el someter el con-

1540.

junto al curado o vulcanización por calor.



201361

- 21<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos, y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque la aplicación de aquéllos comprende el superponer una capa inferior o soporte de acero y una capa superior que contiene un copolímero elástico de butadieno y estireno, con una capa adhesiva interpuesta que comprende un polímero de 2,3-diclorobutadieno-1,3, junto con polibutadieno clorado, y el someter el conjunto al curado o vulcanización por calor.
- 1545.
- 22<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque la aplicación de aquéllos comprende el superponer una capa inferior o soporte de acero y una capa superior que comprende un copolímero elástico de butadieno y estireno, junto con una capa adhesiva interpuesta, que comprende un copolímero de la fracción destilada del 2,3-diclorobutadieno-1,3 bruto, en el intervalo indicado como fracciones 2,3,4,5 y 6, en la gráfica de la figura 2, junto con caucho clorado, y el someter el conjunto al curado o vulcanización por calor.
- 1550.
- 23<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una estructura que comprende una capa inferior o soporte metálico, una capa superior elástica y una capa adhesiva interpuesta que comprende un copolímero de 2,3-diclorobutadieno-1,3 con una proporción reducida de acrilonitrilo.
- 1555.
- 24<sup>o</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse aquéllos a una es-
- 1560.
- 1565.
- 1570.



01361

estructura que comprende una capa inferior o soporte metálico, una capa superior elástica y una capa adhesiva interpuesta que comprende un copolímero de 2,3-diclorobutadieno-1,3 con una proporción reducida de 1-cloro-1-buteno-3-ino.

1575.

25<sup>a</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque aquéllos comprenden un disolvente orgánico, un copolímero de 2,3-diclorobutadieno-1,3 con una pequeña proporción de acrilonitrilo, y una resina de

1580.

trabazón o moldeo seleccionada del grupo constituido por (a): (1) neopreno, (2) cloruro polivinílico, (3) cloruro de polivinilideno, clorados y (b): (1) caucho, (2) balata, (3) gutapercha, (4) goma Chilte, (5) polibutadieno, (6) poliisopreno, y (7) copolímeros de butadieno-estireno todos ellos clorados, clorhidrizados y clorado-clorhidrizados.

1585.

26<sup>a</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque aquéllos comprenden un disolvente orgánico, un copolímero de 2,3-diclorobutadieno-1,3 con una pequeña proporción de 1-cloro-1-buteno-3-ino y una

1590.

resina de trabazón o moldeo seleccionada del grupo constituido por (a): (1) neopreno, (2) cloruro de polivinilo y (3) cloruro de polivinilideno, clorados, y (b): (1) caucho, (2) balata, (3) gutapercha, (4) goma Chilte, (5) polibutadieno (6) poliisopreno, y (7) copolímeros de butadieno-estireno, todos ellos clorados, clorhidrizados y clorado-clorhidrizados.

1595.

27<sup>a</sup> - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque la aplicación de aquéllos comprende el superponer una capa o soporte inferior y una

1600.



01361

capa superior, con una capa adhesiva interpuesta que comprende una copolímero de 2,3-diclorobutadieno-1,3 con una pequeña proporción de acrilonitrilo, y el someter el conjunto al curado o vulcanización por calor.

1605.

28º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado porque la aplicación de aquéllos comprende el superponer una capa o soporte inferior y una capa superior, con una capa adhesiva interpuesta, que

1610.

comprende un copolímero de 2,3-diclorobutadieno-1,3 con una pequeña proporción de 1-cloro-1-buteno-3-ino, y el someter el conjunto al curado o vulcanización por calor.

1615.

29º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales, caracterizado por aplicarse del modo anteriormente descrito para obtener los resultados indicados.

1620.

30º - Procedimiento de fabricación de adhesivos y su aplicación, especialmente para ligar materias elásticas con metales; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y representado en los dibujos que se adjuntan.

Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

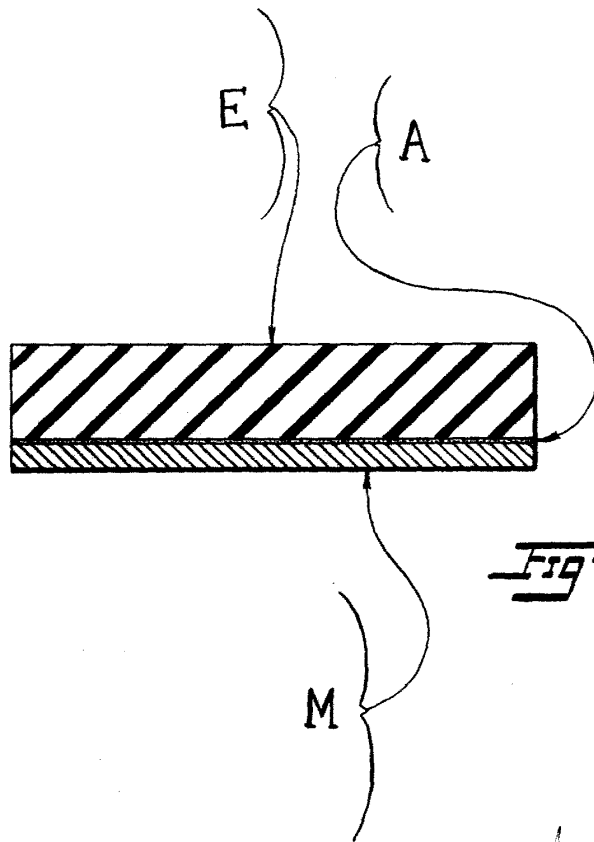
Madrid, 10 de Enero de 1952

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER  
COMPANY

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET

201361

201361



Madrid,

10 ENE. 1952

P.P. de J. GÓMEZ ACEBO y MODEA

201361

201361

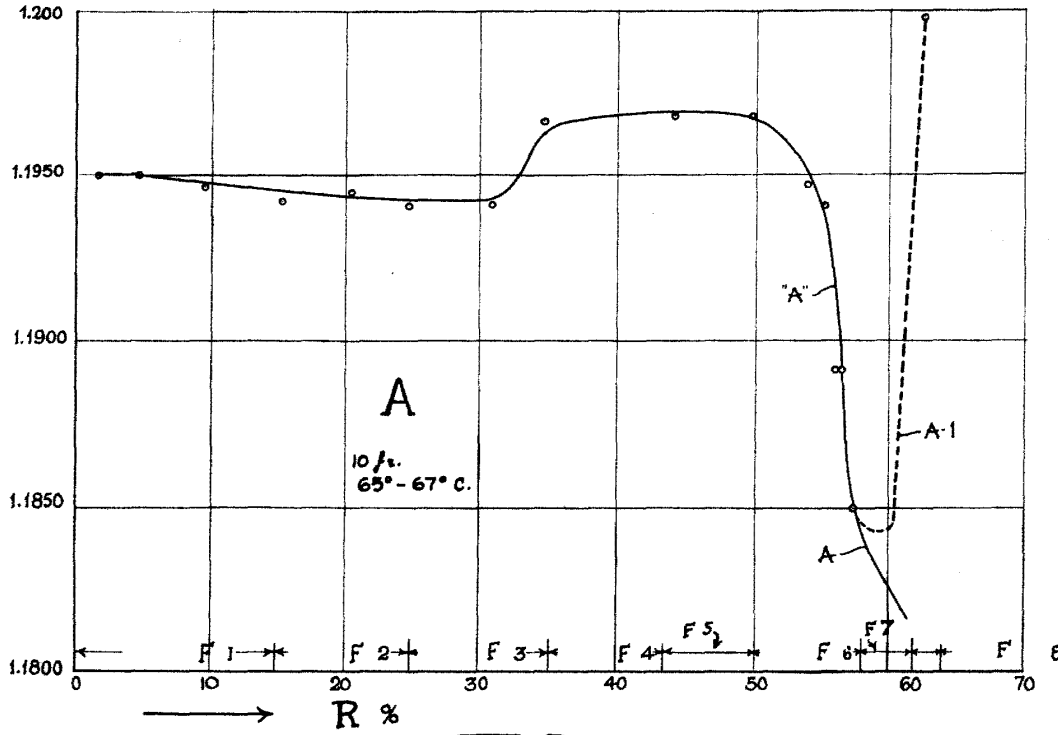


Fig. 2

Madrid,

10 ENE. 1952

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET