

249983

25 S



249983

25 S 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue, St. Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES ADHESIVAS".-

La presente invención se refiere a las composiciones adhesivas. Más particularmente tiene por objeto composiciones adhesivas que comprenden cloropreno o neopreno polimerizado y una resina fenol-aldehído del tipo especificado después, mezcladas juntas y disueltas en un disolvente volátil conveniente de estos cuerpos.

El cloropreno o neopreno polimerizado difiere del caucho natural, del caucho sintético butadieno-estireno y de los otros cauchos sintéticos comparables, por ejemplo, por las razones que siguen; es extremadamente insoluble en la gasolina ordinaria, no



249983

es vulcanizable bajo el efecto de los agentes de vulcanización habituales de la clase del azufre empleados para el caucho natural y el caucho sintético butadieno-estireno y su resistencia a la tracción no aumenta (como la del caucho natural) por incorporación de negro de humo. Existen otras diferentes características entre el neopreno, por una parte, y el caucho natural, el butadieno-estireno, el caucho butilo y el caucho regenerado, por otra parte.

La invención aspira a paliar numerosas insuficiencias presentadas por las composiciones anteriores del tipo citado.

Tiene por ejemplo:

Una composición que, por aplicación en forma de una película o de un revestimiento y por simple evaporación del disolvente y una breve vulcanización a las temperaturas ambiente normales, posee un poder de pegado elevado y, en forma de películas, una resistencia mecánica elevada, lo que la distingue netamente de las composiciones adhesivas del tipo que exige un calentamiento, en forma de películas, en el punto de aplicación.

Una composición adhesiva del tipo que incluye un disolvente, composición a base de neopreno y que presenta las características siguientes: en el momento de su aplicación en forma de una película o de un revestimiento y por simple evaporación del disolvente y vulcanización a las temperaturas ambiente, adquiere, en las primeras fases, una fuerza de enganche por lo menos tan rápida como una composición adhesiva del tipo de disolvente que tiene caucho regenerado y colofonia encalada; después de vulcanización durante tres días a las temperaturas ambiente, posee una fuerza de enganche aproximadamente doble de la de una composición adhesiva del tipo de disolvente que tiene caucho regenerado y colofonia encalada; finalmente, después de vulcaniza-



249983

oión o envejecimiento a tales temperaturas durante una a dos se-  
manas, posee una fuerza de enganche tres a cuatro veces mayor  
que la de la composición adhesiva del tipo de disolvente que  
tiene caucho regenerado y colofonia encolada, después de una  
vulcanización de importancia similar.

Una composición adhesiva del tipo de disolvente en la  
cual el polímero neopreno y la resina fenol-aldehído se mez-  
clan uniformemente y se disuelven contrariamente a las compo-  
siciones en las cuales el neopreno se dispersa en una solución  
de resina o viceversa.

Estos objetos y ventajas, así como otros, aparecerán en  
el curso de la descripción que sigue. Cuando se hace referencia  
al "neopreno" en la presente descripción, ha de entenderse na-  
turalmente que se hace referencia al cloropreno polimerizado e  
igualmente a los polímeros del cloropreno asociados a pequeñas  
proporciones de otros monómeros tales como el isopreno, el buta-  
dieno y el acrilonitrilo o productos análogos, a condición, sin  
embargo, de que los polímeros obtenidos posean las propiedades  
habituales del neopreno bien conocidas de los neoprenos indus-  
triales habituales (por ejemplo, insolubilidad elevada en la ga-  
solina ordinaria e imposibilidad de ser vulcanizados por los agen-  
tes de vulcanización ordinarios a base de azufre en el caso del  
caucho ordinario).

Las composiciones adhesivas, conforme a la invención,  
han de distinguirse netamente de las composiciones a base de clo-  
ropreno polimerizado que han sido empleadas hasta ahora en forma  
de adhesivos para pegar cuero, tejido y otras materias análogas  
porosas y fibrosas a sí mismas y entre sí, como en la práctica  
en la industria del calzado. Tales composiciones adhesivas ante-  
rioras a base de cloropreno polimerizado se han mostrado gene-

249983

25 SEP



ralmente como no eficaces para fijar tejido u otros elementos sobre superficies no porosas tales como superficies metálicas lisas, dada falta de poder de pegado y de poder adhesivo. Los residuos secos obtenidos a partir de tales composiciones adhesivas anteriores son generalmente termoplásticos y poseen por naturaleza un poder adhesivo pequeño y utilizan generalmente una trabazón mecánica con las fibras de una hoja fibrosa o de un elemento análogo para constituir una unión o enganche efectivo. Habitualmente, se utilizan ciertas resinas termoplásticas en pequeña proporción para formar, con el neopreno, composiciones de este género.

La solicitante ha comprobado que, utilizando con neopreno y entre ciertos límites de proporciones que se exponen a continuación, ciertos tipos de resinas fenol-aldehído, es posible preparar una categoría de composición adhesiva que posee características y ventajas que son nuevas y sin precedentes con relación a todo lo conocido anteriormente. La solicitante ha comprobado que hay que utilizar en general una resina fenol-aldehído constituida por el producto de condensación de un fenol sustituido en para por un radical que tiene una cadena lateral y que contiene por lo menos tres átomos de carbono (y de preferencia por lo menos cuatro átomos de carbono) y por un aldehído correspondiente a un alcohol alifático saturado. Para que la resina fenol-aldehído sea del tipo reactivo deseado, la cantidad de aldehído presente debe rebasar la relación molecular 1/1 con relación al fenol, y la reacción de condensación (para preparar la resina fenol-aldehído) ha de tener lugar en presencia de un catalizador alcalino, por ejemplo NaOH, KOH,  $NH_4OH_2$ ,  $Na_2CO_3$ , etc. No se prosigue hasta la consumación completa la reacción de condensación, interrumpiendo la polimerización de la

25 SEP



249983

resina cuando ésta alcanza una dimensión molecular media; pero se prosigue suficientemente la reacción de condensación para obtener una resina sólida a las temperaturas ambiente ordinarias. El fenol no debe tener más que dos posiciones libres y favorables a la reacción en su molécula. A título de ejemplos de tal fenol, se puede citar el para-butyl-fenol terciario, el para-fenil-fenol y el para-octil-fenol. A título de ejemplo de un aldehído apropiado de un alcohol alifático saturado se puede citar el formaldehído y el acetaldehído.

10 El exceso de aldehído, por ejemplo de formaldehído, sobre una relación molecular aldehído/fenol de 1/1 es generalmente tal que produce una relación molecular aldehído/fenol comprendida entre 1,2/1 hasta 1,6/1, aunque este intervalo pueda variar, cuando hay exceso molecular del aldehído con relación al fenol, para permitir obtener una resina fenol-aldehído que tenga una reactividad conveniente.

15 En lo que concierne a las proporciones a observar entre tal resina fenol-aldehído y el neopreno, la solicitante ha comprobado que la resina fenol-aldehído ha de estar presente en una cantidad en peso que excede en la mitad a la del neopreno, y que en el otro extremo de la gama, no ha de estar presente en una cantidad que exceda de 1,5 a 2 veces la cantidad de neopreno. En las composiciones preferidas la resina fenol-aldehído está presente en una cantidad en peso igual a 60 a 90 % de la del neopreno. Si se reduce la proporción de la resina fenol-aldehído con relación al neopreno a un valor inferior a 60 %, se comprueba que el poder ligante de la composición adhesiva resultante comienza a decrecer de una manera muy notable; de esto resulta que las composiciones adhesivas en las cuales la resina fenol-aldehído está presente en una cantidad inferior a la mitad



25

249983

de la del neopreno se hacen muy inferiores en lo que concierne al poder ligante y es deseable no dejar bajar la cantidad de resina fenol-aldehido a un valor inferior a 55 % en peso de la del neopreno. Para la mayoría de los usos industriales se ha comprobado que las composiciones adhesivas conforme a la intención se pueden realizar mejor cuando la resina fenol-aldehido está presente en una cantidad comprendida entre 65 y 85% en peso con relación al neopreno.

Se describirá ahora la invención con más detalle ofreciendo una serie de modos de puesta en práctica a título de ejemplos de esta invención.

Ejemplo 1:

Operación A.- Producto a base de policloropreno:

	<u>Partes en peso</u>
Policloropreno (neopreno) . . . . .	500
Fenil-alfa-naftilamina (antioxidante) . . . . .	10
Magnesia calcinada extraligera. . . . .	20
Oxido de cinc. . . . .	25

Se mezcla el polímero en un laminador de caucho hasta que se obtenga una hoja continua que rodea al cilindro. Se añade el antioxidante y la magnesia y finalmente el óxido de cinc. Se retira el producto del laminador y se corta en trozos de dimensiones convenientes para disolverlo.

249983

Operación B.- Composición adhesiva:

	<u>Partes en peso</u>
Producto de base como preparación en la operación A. . . . .	100
Resina de parabutiflenol terciario y de formaldehído . . . . .	75
Resina cumarona-indeno (temperatura de fusión próxima a 150 grados C) . . . . .	25
Tolueno. . . . .	350

Se disuelven las resinas y luego el producto de base recientemente preparado en el tolueno en un mezclador del tipo de batidora.

5 Se utiliza de preferencia como polímero, policloropreno o neopreno del "neopreno tipo C.G.". Sin embargo, se pueden utilizar igualmente otros tipos de polímeros del cloropreno, por ejemplo "neopreno tipo E o tipo G.N." En general, se prefieren polímeros del neopreno (en ausencia de laminado) presenta en el durómetro una dureza relativamente elevada.

10 La resina fenólica es una resina 100 por 100 fenol-formaldehído obtenida condensando más de una molécula de formaldehído con una molécula de para-butyl-fenol terciario en presencia de un catalizador alcalino para formar una resina sólida a las temperaturas ambientes (resina que se funde, por ejemplo, cuando se calienta por primera vez entre 68 grados C. y 82 grados C.) y soluble en los alcoholes, los acetatos, los disolventes del alquitrán de hulla, la trebentina y los aceites secantes. La relación molecular del formaldehído al fenol está comprendida en general entre 1/1 y 2/1 y conviene particularmente  
15 una relación próxima a 1,5/1.  
20

25 SEP 6



## 249983

Las resinas fenólicas del tipo que acaba de ser descrito ofrecen a la vez adherencia y una resistencia interna al residuo seco de las composiciones adhesivas conforme a la invención. Se obtiene una resistencia interna sorprendentemente elevada por simple eliminación completa del disolvente a partir de la composición adhesiva conforme a la invención a las temperaturas ambientes ordinarias. Posee una resistencia en estado húmedo, inmediatamente después de la unión, del mismo orden que la que posee una composición adhesiva del tipo de disolvente que tiene caucho regenerado y resinato de cal, pero por el envejecimiento prolongado adquiere una resistencia que supera la de una película de la última composición adhesiva mencionada más arriba y, tres días después de la aplicación en forma de película o de revestimiento, posee un poder ligante aproximadamente doble al de una película de la composición adhesiva citada. Se produce un aumento suplementario del poder ligantes (tal vez por reacción o reacción ulterior, de la resina fenólica con el polímero de neopreno) por envejecimiento ulterior a temperatura ambiente, y de ello resulta que después de vulcanización durante una a dos semanas, la composición objeto de la invención tiene un poder ligante triple o cuádruple al de la composición adhesiva citada.

### Ejemplos 2:

Operación A.- Producto a base de policloropreno:

	<u>Partes en peso</u>
Policloropreno (a saber, neopreno) . . .	500
Fenil-alfa-naftilamina (antioxidante). . .	10

Se lamina el polímero de neopreno en un laminador de caucho hasta que forma una hoja continua alrededor del cilindro.



249983

Se añade el antioxidante. Se retira luego el producto del laminador y se corta en trozos de dimensiones convenientes para disolverlo.

Operación B.- Composición adhesiva:

5		<u>Partes en peso</u>
	Producto de base como el preparado en la	
	operación A. . . . .	100
	Resina de para-amilfenol terciario y de	
	formaldehido . . . . .	85
10	Benceno . . . . .	350

Se disuelve la resina y luego el producto de base recientemente preparado en el benceno en un mezclador del tipo batidora.

La composición adhesiva del ejemplo 2 conviene para ser utilizada como adhesivo incoloro para los burletes de estanqueidad que han de ser colocados sobre superficies pintadas cuando no ha de aparecer ningún exceso de adhesivo. Esta composición presenta rápidamente una resistencia en estado húmedo y, después de un envejecimiento de algunos días, mantiene sólidamente un burlete de estanqueidad de espuma de caucho incluso altamente plastificado, sobre superficies esmaltadas o barnizadas.

Ejemplo 3:

Operación A.- Producto a base de policloropreno:

		<u>Partes en peso</u>
25	Policloropreno (neopreno). . . . .	500
	Fenil-alfa-naftilamina (antioxidante)	10
	Magnesia calcinada extraligera . . .	20
	Oxido de cinc . . . . .	25

El procedimiento de laminado es similar al del ejemplo 1.

25 SEP



249983

Operación B.- Composición adhesiva:

	<u>Partes en peso</u>
Producto de base como el preparado en la operación A. . . . .	100
Resina para-fenil fenol-formaldehido . . .	55
Ester de pentaeritritol y de colofonia po- limerizada después de cocción. . . . .	25
Tolueno . . . . .	350

La composición adhesiva del ejemplo 3 conviene para ser utilizada cuando se exige una gran flexibilidad, por ejemplo, durante el revestimiento con hojas abrasivas (como revestimiento no deslizante) para las alas de avión de aluminio.

5 La composición del ejemplo 1, sin embargo, ha sido utilizada más comúnmente para fijar el reverso, o lado no abrasivo, de una hoja revestida de abrasivo sobre una superficie metálica, por ejemplo, un soporte metálico rígido, un puente de navío de guerra, escalones de piedra o de hormigón, etc; por  
10 el contrario, la unión obtenida con la composición del ejemplo 3 permite una flexibilidad algo más elevada de esta unión cuando se desea.

La composición del ejemplo 3 difiere de la del ejemplo 1 porque se utiliza un porcentaje menor de resina fenol-aldehido en el ejemplo 3 que en el ejemplo 1. Se ha de observar igualmente  
15 que se utiliza una resina fenol-aldehido específicamente diferente, pero del tipo particular descrito más arriba.

Se puede ver igualmente que se utiliza un ester tratado de pentaeritritol y de colofonia polimerizada en lugar de la resina cumarona-indeno del ejemplo 1.  
20

El ejemplo 2 difiere de los dos ejemplos 1 y 3 por el hecho de que el único ingrediente sólido que contiene además

25 SE



249983

del polímero de neopreno y de la resina fenol-aldehído es el  
antioxidante. El antioxidante, que se utiliza de preferencia  
en todos los ejemplos, mejora la duración al envejecimiento del  
polímero de neopreno e impide la fragilidad debida a la oxida-  
ción.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no esta-  
blecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan pa-  
ra que sean objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ años,  
son los siguientes:

12. - Mejoras introducidas en la fabricación de compo-  
siciones adhesivas del tipo de disolvente, caracterizadas por-  
que la composición adhesiva del tipo de disolvente no se encuen-  
tra en estado de disolución durante el almacenamiento y, después  
de aplicación en forma de un revestimiento sobre superficies me-  
tálicas lisas impermeables, forma una película fuertemente adhe-  
rente y de elevada resistencia interna por simple evaporación  
del disolvente y por envejecimiento acelerado a las temperatu-  
ras ambientes, comprendiendo la composición una mezcla de neopre-  
no y de una resina fenol-aldehído normalmente sólida, siendo di-  
suelta esta mezcla en un disolvente orgánico volátil para dar  
una composición adhesiva líquida viscosa, estando constituida  
esta resina de fenol-aldehído por el producto de condensación  
termoendurecible y soluble en los aceites de un aldehído y de  
un fenol sustituido, estando presente esta resina fenol-aldehído  
en una cantidad en peso que excede de la mitad de la del neopre-  
no pero que no excede del doble de la del neopreno.

25 SEP.



249983

22. - Mejoras según se reivindican en el punto 12, caracterizadas porque el fenol está sustituido en posición para por un radical de cadena lateral que contiene por lo menos 4 átomos de carbono.

5 32. - Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el radical contiene de 4 a 8 átomos de carbono.

42. - Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el radical es un radical hidrocarburo alcohilado o arilado.

10 52. - Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el fenol es un fenol parabutilo terciario o un amil-fenol.

62. - Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el fenol es un para-octil-fenol.

72. - Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el fenol es un para-fenil-fenol.

82. - Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el aldehído es el formaldehído o el acetaldehído.

20 92. - Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el aldehído está presente en una cantidad que excede de la proporción molecular 1/1 con relación al fenol.

25 102. - Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque esta proporción está comprendida entre 1/1 y 2/1.

30 112. - Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque esta proporción está comprendida entre 1,2/1 y 1,6/1.

25 SE



249983

122. - Mejoras según se reivindicán en los puntos anteriores, caracterizadas porque la reacción de condensación entre el aldehído y el fenol es llevada suficientemente lejos para obtener una resina fenol-aldehído que tiene un punto de ablandamiento temporal sensiblemente superior a la temperatura ambiente, pero que no excede de 822 C.

132. - Mejoras según se reivindicán en los puntos anteriores, caracterizadas porque la resina fenol-aldehído está presente en cantidad comprendida entre 55 y 150 partes en peso por 100 partes en peso del neopreno.

142. - Mejoras según se reivindicán en los puntos anteriores, caracterizadas porque esta cantidad está comprendida entre 60 y 90 partes.

152. - Mejoras según se reivindicán en los puntos anteriores, caracterizadas porque esta cantidad está comprendida entre 65 y 85 partes.

162. - Mejoras según se reivindicán en los puntos anteriores, caracterizadas porque la composición adhesiva contiene una resina cumarona-indeno, estando comprendida la proporción de la resina cumarona-indeno entre 0 y 50% exclusivamente con relación a la cantidad total de constituyente resinoso.

172. - Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones adhesivas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 SEP. 1959

P.A.  
Alberto de Elzaburg  
Por Poderes