

P.-18.656

Chic O.L. 46449 U.S.

Serial No. 502242.File

No.12730

HEHECHA I



251679

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN METODO PARA LA FORMACION DE COMPOSICIONES ADHESIVAS"

=====

Esta invención se refiere a nuevas dispersiones en disolvente orgánico, estables, útiles, de polímeros elásticos con muchos enlaces tridimensionales o transversales y a los métodos para su preparación. Las composiciones de esta invención se utilizan de un modo general como adhesivos y revestimientos.

Los polímeros elásticos pueden estar en forma de látex con gran número de enlaces tridimensionales durante las últimas etapas de un proceso de polimerización en emulsión. En la forma de látex, es decir, en forma emulsificada en agua, están dispersados como glóbulos finos, cada uno de los cuales está separado de los otros.



251679

En la formación de dispersiones en disolvente orgánico de latex de caucho, el polímero se separa primero normalmente del medio acuoso, bien sea por secado directo o por coagulación seguida de secado, y el polímero seco se dispersa después en un disolvente orgánico. Los polímeros de tipo de latex con gran número de enlaces tridimensionales, cuando se someten al mismo procedimiento no se redispersan sino que, en lugar de esto, se hinchan en cualquier disolvente determinado pasando a un estado solvatado elástico y a un volumen finito más o menos específico. Por lo tanto, ha sido necesario, antes de la presente invención degradar los polímeros de enlace tridimensional después de secar y antes de mezclar con el disolvente, con el fin de obtener una dispersión aceptable del polímero en el disolvente. Las propiedades convenientes creadas por el enlace tridimensional o transversal en el látex se pierden, pues, por esta razón, en su mayor parte. Sin embargo, esta invención proporciona medios para preparar dispersiones en disolvente orgánico, uniformes, de polímeros elastómeros de enlace tridimensional, sin influir sustancialmente en el enlace tridimensional de tipo de látex del polímero.

Los polímeros de tipo látex de enlace tridimensional utilizados en las composiciones de esta invención son aquellos que, de un modo característico, cuando se encuentran en estado de película seca, exenta de agua, tienen bajas relaciones de hinchamiento cuando se ponen en disolventes orgánicos, incluyendo aquellos disolventes orgánicos que originan el máximo hinchamiento del polímero particular que se está analizando.

Un procedimiento adecuado de ensayo para determinar relaciones de hinchamiento es el siguiente. Una película de caucho de aproximadamente 0,012 a 0,12 cm. de espesor se cuele de un látex polímero (o una dispersión en disolvente orgánico formada de -

251679



acuerdo con las explicaciones que aquí se dan) y se deja secar y envejecer por lo menos durante 24 horas a la temperatura ambiente. Después se determina su densidad. Se cortan luego tiras que pesan aproximadamente 0,1 gramo (calculado) de la película y se pesan con una exactitud de $\pm 0,2$ miligramos. Se colocan después las tiras en 10 mililitros de disolvente (generalmente es adecuado el tolueno; pero, para copolímeros de butadieno-acrilonitrilo el disolvente preferido es metilisobutil cetona) en un pequeño tubo de ensayo con tapón. La mezcla se deja luego en reposo durante aproximadamente 16 horas, es decir, hasta el equilibrio, en una cámara oscura a la temperatura ambiente y, después, se retira del tubo de ensayo, se comprime ligeramente entre toallas de papel para eliminar el exceso de disolvente y se pesa inmediatamente. El aumento de peso y las densidades de la muestra de caucho y del disolvente empleados se utilizan después para calcular el volumen de la muestra de caucho y el volumen de disolvente que ha sido absorbido. La relación de hinchamiento es el valor que se obtiene al dividir el volumen de la muestra hinchada (disolvente más caucho) por el volumen de la muestra seca original. Significa el número de veces que la muestra de caucho ha aumentado de volumen como consecuencia del disolvente absorbido.

Característicamente, las relaciones de hinchamiento de los polímeros de tipo látex de enlace tridimensional que se incluyen dentro del alcance de esta invención varían desde aproximadamente 2 a aproximadamente 20, de acuerdo con el procedimiento de ensayo señalado arriba. Entre los disolventes orgánicos conocidos, se ha seleccionado tolueno para el ensayo de polímeros de butadieno-estireno de enlace tridimensional, polímeros de cloropreno de enlace tridimensional, etc. puesto que estos polímeros se hinchan considerablemente en este disolvente particular, es decir, presentan



251870

5 casi el hinchamiento máximo en el mismo. Por otra parte, se han examinado polímeros de tipo butadieno-acrilonitrilo en metilisobutil cetona porque en este disolvente presentan hinchamiento casi máximo. Teniendo esto en cuenta, nosotros manifestamos que la relación de hinchamiento máxima de cualquier polímero de enlace tridimensional utilizado en las composiciones del mismo está comprendida entre 2 y 20 cuando se mide en el disolvente (tolueno o metilisobutil cetona) que origina el máximo hinchamiento del polímero particular que se analiza.

10 Sin embargo, nuestras composiciones preferidas se forman a partir de polímeros de tipo látex de un grado elevado de enlace tridimensional que presentan relaciones de hinchamiento máximas dentro de límites más restringidos que los indicados arriba. Los copolímeros de butadieno-estireno de enlace tridimensional incluidos dentro del alcance que aquí se señala presentan una relación de hinchamiento en tolueno comprendida entre 6 y 16 aproximadamente. Se prefieren los mismos límites para los polímeros de tipo cloropreno de enlace tridimensional dentro de las enseñanzas que aquí se dan. Los polímeros preferidos de tipo butadieno-acrilonitrilo comprendidos dentro del alcance aquí señalado presentan una relación de hinchamiento de 6 a 12, aproximadamente, en metilisobutil cetona (En tolueno, los polímeros butadieno-acrilonitrilo dentro del alcance aquí señalado, tienen relaciones de hinchamiento desde 2, aproximadamente a 8, aproximadamente).

25 Se ha encontrado que los polímeros de tipo látex de enlace tridimensional con un índice de hinchamiento de menos de 20, aproximadamente, y que normalmente no serían dispersables en disolventes orgánicos por los métodos corrientes, pueden ahora dispersarse fácilmente en dichos disolventes por métodos que se describirán aquí, para proporcionar, en unión con otros ingredientes, composiciones adhesivas a partir de las cuales pueden obtenerse pelícu-

30

251679



las secas, resistentes a los disolventes, con resistencia interna, tenacidad y caracter cauchoide superiores. El procedimiento por el cual se logran estos objetivos se funda en la transferencia de partículas de latex de polímero de enlace tridimensional desde su estado emulsificado en partículas en el látex a un estado de dispersión en un disolvente orgánico al mismo tiempo que se impide la coalescencia o agrupación de las partículas de polímero de látex. Es esencial que las partículas de polímero de tipo látex de enlace tridimensional no se agrupen, es decir, que no pasen a formar una masa sólida integral seca, en ningún momento del proceso.

Un método ilustrativo dentro de la limitación anterior se funda en la adición de un disolvente orgánico a un látex de polímero, agitar y calentar la mezcla para separar el agua por destilación (y también disolvente orgánico), y al mismo tiempo retornar el disolvente orgánico destilado y condensado a la masa de polímero. En este proceso, la mezcla se agita continuamente para impedir la sedimentación de las partículas minúsculas de látex suspendidas en el disolvente orgánico en esta etapa. Una vez que se ha eliminado sustancialmente el contenido de agua de la mezcla, se añade preferiblemente en pequeños incrementos, con agitación, una resina compatible con el polímero particular que se está tratando. (Sin embargo, algunas veces conviene añadir una resina a la mezcla antes de eliminar agua del látex, como se explicará más adelante). Después de unos pocos minutos de agitación, el polímero de tipo látex de enlace tridimensional transferido queda bien dispersado en el disolvente orgánico y la resina se disuelve uniformemente en el disolvente. La composición resultante es estable y puede almacenarse sin que precipiten de la misma los sólidos contenidos.

251679



En el disolvente, o combinaciones de disolvente, empleado en nuestras composiciones adhesivas, los polímeros de tipo látex de enlace tridimensional comprendidos dentro del alcance señalado aquí presentan también una relación de hinchamiento limitada, según el ensayo aquí explicado, que, generalmente, suele ser menor de 12 aproximadamente pero puede ser mayor aunque nunca mayor de 20 aproximadamente. La relación de hinchamiento de los polímeros de tipo dieno dispersados aquí explicada es preferiblemente inferior a 12, aproximadamente, puesto que nuestras composiciones, en muchos casos, resultan altamente viscosas e incluso inestables, si el índice de hinchamiento del polímero dispersado en el disolvente orgánico volátil particular empleado en la composición está muy por encima de aproximadamente 12. Por otra parte, una relación de hinchamiento de 2 por lo menos y preferiblemente por encima de 4 aproximadamente, es necesaria para el polímero de enlace tridimensional en el disolvente orgánico volátil particular empleado en nuestras composiciones, puesto que el polímero dispersado es capaz de presentarse en forma granulada a relaciones de hinchamiento extremadamente bajas y está dispersado necesariamente de un modo inestable. Tales dispersiones granuladas son difíciles de aplicar en capas o películas uniformes y presentan en general propiedades adhesivas pobres, particularmente una resistencia interna - insuficiente.

Se sobrentenderá que nuestra invención, aunque tiende en primer lugar a la preparación de dispersiones adhesivas, tiene por objeto también otras composiciones de revestimiento dispersadas en disolvente orgánico, tales como barnices y tapaporos. Las composiciones de revestimiento de barniz pueden contener una cantidad tan pequeña como una parte de polímero de enlace tridimensional dispersado para 10 partes, o incluso más, de resina soluble y pueden -

251679



5 aplicarse por pulverización. Según nuestras informaciones, no puede tratarse de esta manera ninguna de las composiciones análogas que se han venido utilizando en esta técnica, que contengan polímeros cauchoides. En una película exenta de disolvente, son resistentes a la abrasión y a la corrosión. En la fabricación de composiciones adhesivas, una resina productora de pegajosidad, o un material resinoso conocido como resina que comunica pegajosidad en la técnica de los adhesivos, se agrega al polímero de tipo látex de enlace tridimensional dispersada en un disolvente
10 orgánico. El aditivo de resina tiene que ser compatible, es decir, tiene que poder mezclarse en forma estable, con el polímero de enlace tridimensional particular con el que se mezcle, y tiene que ser soluble en el disolvente orgánico volátil empleado en la composición. Esto se explica en los ejemplos que se dan más adelante.
15 te.

Las composiciones de esta invención poseen una serie de propiedades mejoradas únicas en comparación con todas las composiciones afines que se han venido utilizando hasta ahora en esta técnica. Por ejemplo, si se elige para preparar un adhesivo dispersado en un disolvente orgánico, dicho adhesivo obtenido de acuerdo
20 con esta invención se puede rociar fácilmente sin esfuerzo. Si se rocía, formará una película uniforme y continua que después de examinada minuciosamente se comprobará que está constituida por una superficie macroscópicamente granulada. No se aprecia fibrosidad.
25 Al cabo de un corto periodo de secado, los pequeños glóbulos sobre la superficie rociada se observa que coalescen y la superficie rociada da un aspecto generalmente uniforme, suave, de tipo de pintura.

Nuestras composiciones adhesivas más preferidas pueden rociarse sobre superficies verticales en capas sorprendentemente gruesas.
30



251679

sas, es decir, en capas con un grosor de hasta aproximadamente 0,012 cm., sin combarse ni correrse. La razón de esta propiedad mejorada se cree que reside principalmente en la liberación rápida de disolvente de nuestras composiciones y, además en el contenido de sólidos relativamente mayor de las composiciones. Un contenido de sólidos hasta del orden de aproximadamente 40% es posible en algunas de las composiciones rociables de que aquí se trata. Nuestros adhesivos se pueden aplicar también de modo fácil y sencillo en forma de películas uniformes por medio de brochas, rodillos, etc. Fluyen con facilidad y forman películas uniformes lisas.

Además de la marcada facilidad de aplicación que es posible al utilizar los adhesivos de esta invención, se consiguen enlaces o uniones adhesivas de gran resistencia. La adhesión al acero, en combinación con otras propiedades de nuestras composiciones adhesivas, incluyendo elevada resistencia al flujo plástico, es particularmente digna de mención. Un ensayo adecuado para determinar la adhesión al acero consiste en emplear un panel de acero en el que se asegura en forma adherente una tira de paño y después se arranca del panel de acero a una velocidad uniforme. El panel de acero mide 2,54 cm. por 15,24 cm. y las tiras de paño (dril de 0,22 kg) miden 2,87 cm. por 25,40 cm. Se utiliza un paño limpio y el panel de acero se limpia con un disolvente adecuado (p. ej. gasolina) y se seca antes del ensayo. El adhesivo de ensayo se aplica en dos capas sobre el panel de acero y en 3 ó 4 capas sobre las tiras de tela. El adhesivo debe aplicarse sobre la tela hasta que se forma una película adhesiva uniforme. Después de transcurridos 20 minutos, se deja un cierto tiempo entre los revestimientos de adhesivo para que la capa pueda secarse hasta cierto punto. Aproximadamente 5 minutos después de aplicar el último revestimiento,

251679



se pega la tela con el panel de acero bajo una presión firme de rodillo ligero de mano. La muestra de ensayo resultante se deja para que se seque 24 horas a 26,66° C. y luego una semana a 48, 88° C. antes de realizar el ensayo. El ensayo de resistencia se realiza tirando de la tira de tela sobre sí misma (es decir, tirando hacia atrás la tira de tela sobre sí misma en un ángulo de 180°), a una velocidad de 5,08 cm. por minuto. El valor de la carga promedia en libras por pulgada de ancho (kg. por cm.²) de adherencia, da una indicación de la fuerza de la unión adhesiva al panel de acero.

Otra ventaja de las composiciones adhesivas de esta invención reside en la gran resistencia que las composiciones exentas de disolvente presentan al flujo plástico bajo esfuerzo aplicado, incluso a temperaturas elevadas. Sorprendentemente, las composiciones adhesivas obtenidas de acuerdo con los principios de esta invención presentan resistencia extraordinaria al flujo plástico y además buena adherencia a las superficies lisas, por ejemplo acero. Hasta ahora, todo esfuerzo para procurar un incremento en cualquiera de estas dos propiedades iba acompañado de una disminución sustancial en cualquiera de las otras dos. Un procedimiento de ensayo adecuado para apreciar la resistencia al flujo plástico que ofrece una composición adhesiva se funda en pegar juntas dos tiras de dril de 0,22 kg., midiendo cada tira 2,54 cm. por 25,4 cm. Se aplican aproximadamente 3 capas de adhesivo a una superficie de ambas tiras de dril. Entre cada capa se deja aproximadamente un periodo de secado de 20 minutos. Aproximadamente 5 minutos después de aplicada la última capa, las superficies revestidas con adhesivo de las tiras de tela se pegan entre sí, aplicando una presión firme por un rodillo de mano. La unión adhesiva o el pegado resultante se deja luego secar durante 24 horas

a 26,66° C. y luego una semana a 48,88° C. antes del ensayo. Un extremo de una de las tiras de tela se fija después firmemente a un soporte y se une un peso de 1,81 kg. al extremo de la otra tira de tela inmediatamente opuesta a la porción de la primera tira unida al soporte. La línea de contacto adhesivo se marca después y al cabo de 24 horas a 26,66° C., o de una hora a 60°, C., se mide la longitud de "flujo", es decir, la longitud de tela de algodón entre la línea marcada de contacto de adhesivo y el punto de adhesión al final del periodo de tiempo. La resistencia de los adhesivos al fujo plástico a una temperatura elevada de -60° C. da una buena indicación de sus propiedades de resistencia a dichas temperaturas.

Hay que recalcar, además, que las películas de las composiciones adhesivas de que aquí se trata presentan un módulo elevado de elasticidad, y tienen una resistencia a la tracción última sustancialmente mayor que composiciones adhesivas afines obtenidas a partir de polímeros lineales (que no tienen enlace tridimensional o cruzado). Estas propiedades son especialmente importantes cuando se desea pegar una superficie, que tiende a combarse durante el uso, a alguna estructura subyacente.

Para ilustrar, pero no para limitar la invención aquí descrita, se presentan los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

	<u>Partes en peso</u>
25 Polímero de butadieno-estireno de enlace tridimensional en forma de látex (peso seco de polímero)	500
Antioxixante	7,5
Resina hidrocarbonada	300
Resina terpeno-fenólica	125
Ester pentaeritritol de colofonia	75
30 Petro-benzol	2400



251679

Partes en peso

Etenol

50

5 El polímero butadieno-estireno de enlace tridimensional de este ejemplo se obtiene a partir de 70 partes de butadieno y 30 partes de estireno y tiene una concentración de 60 % de sólidos en el látex empleado. El polímero seco tiene una viscosidad - Mooney de 73, ML-4, y una relación de hinchamiento en tolueno entre 10 y 13. En el comercio, este polímero se conoce con el nombre de látex "GRS-2003".

10 El antioxidante empleado es fenil-beta-naftilamina, que se encuentra en el comercio con el nombre registrado de "Neozone D".

15 La resina hidrocarbonada es un producto de condensación termoplástico terpeno-cumarona-indeno que tiene un punto de ablandamiento, según se determina por el método de Esfera y Anillo, de 160° C. Es compatible con el polímero de butadieno-estireno aquí empleado y se encuentra en el comercio con el nombre registrado de "Cyclovar" A" de la Pennsylvania Industrial Chemical Corporation.

20 La resina terpeno-fenólica empleada tiene un punto de fusión (método de la Esfera y Anillo) de aproximadamente 98,88° C. a - 108,9° C. También es compatible con el polímero aquí empleado. Una resina de este tipo se encuentra en el comercio con el nombre registrado de "Newport S", de Newport Industries, Inc., Un ester de pentaeritritol de colofonia adecuado para el uso es el que se encuentra en el comercio con el nombre de "Pentalyn H" de Hercules Powder Company.

25 El producto denominado petro-benzol es un disolvente hidrocarbonado puro, en su mayor parte alifático, con límites de destilación entre 60° C. y 93,33° C. En este disolvente, el polímero de enlace tridimensional de este ejemplo presenta una relación de

30



251379

hinchamiento de aproximadamente 4. Las resinas utilizadas aquí son solubles en este disolvente y compatibles con el polímero de enlace tridimensional.

La composición de este ejemplo se prepara como sigue:

5 En un mezclador interno de tareas fuertes equipado de camisa de vapor se carga el látex copolimero y el antioxidante. Se introduce vapor a presión de $3,51 \text{ kg./cm.}^2$ en la camisa que rodea el mezclador y se echa a andar éste. Una vez que se ha evaporado una pequeña parte del agua del látex, se agrega la resina
10 terpeno-cumarona-indeno sobre el látex que está en el mezclador para evitar la coalescencia del polímero, y se continúa el mezclado y el calentamiento. Cuando se ha evaporado el agua del látex y la masa contenida en el mezclador se ha convertido en una miga seca, la resina terpenofenólica y el éster pentaeritritol de colofonia se agregan y se mezclan en la masa. A continuación, se
15 añaden 125 partes de petro-benzol y se mezclan en la miga por mezclado. En este momento la miga empieza a unirse a las paletas del mezclador. Se añade entonces lentamente el resto del petro-benzol mientras se continúa el mezclado. Posteriormente, se añade el
20 alcohol y se termina el mezclado poco después de que se pone de manifiesto una dispersión de aspecto liso y uniforme.

Esta composición preferida presenta excelente adherencia, resistencia al flujo plástico y facultad de rociado. La resistencia al flujo plástico que ofrece esta composición es especialmente
25 notable. En el ensayo de flujo plástico de 24 horas a la temperatura ambiente (es decir, unos pocos grados por debajo de $-26,66^\circ \text{ C.}$), esta composición da una lectura de cero. Dicho de otra manera, no se aprecia flujo plástico. En el ensayo de flujo plástico de 1 hora a 60° C. , se obtiene una lectura de 5,08 cm.
30 O sea, dicho con otras palabras, el flujo plástico de la composi-

25 679



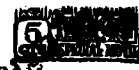
ción es aproximadamente 5,08 cm. en este último ensayo a una temperatura elevada. Según nosotros sabemos, nunca, antes de ahora, ha podido disponerse de un adhesivo de butadieno-estireno (incluyendo los que se obtienen por procedimientos de curado con azufre) que presentara una resistencia tan extraordinaria al flujo plástico al lado de otras propiedades, tales como una elevada adherencia a las superficies lisas (acero, aluminio, etc.) y una fácil aplicabilidad sin esfuerzo. La fácil aplicabilidad de nuestras composiciones se cree que se debe en gran parte al hecho de que el polímero elastómero cauchoide empleado es tridimensional y está dispersado en nuestras composiciones en un estado finamente dividido, de glóbulos o partículas hinchados. Inmediatamente después de rociarse sobre una superficie, los pequeños glóbulos hinchados de polímero producen una superficie macroscópicamente granular. Al cabo de un corto periodo de secado, parece que coalescen en forma de una película adhesiva lisa y uniforme, de tipo de pintura.

La composición de este ejemplo se ha examinado también por su adherencia al acero de acuerdo con el procedimiento de ensayo descrito arriba. En dicho ensayo, ha dado una lectura de aproximadamente 1,40 kg./cm.².

Ejemplo 2

Se prepara una composición que utiliza los mismos componentes y cantidades (excepto etanol) que en el Ejemplo 1, de un modo diferente, según se indica a continuación:

Sobre el disolvente inmiscible con agua (petro-benzol) bajo agitación constante, se añaden el antioxidante y el látex polímero. La agitación sirve para dispersar las partículas de látex de polímero en la totalidad del sistema continuo de disolvente petro-



benzol. Mientras se agita suavemente, se añade poco a poco etanol en cantidad de 1000 partes, y la mezcla se agita despacio durante unos 5 minutos. A continuación, agitando suavemente, se añaden las 3 resinas en forma pulverizada mezcladas y se continúa -
 5 agitando durante unos 15 minutos. Después se deja la mezcla en reposo durante unas 6 horas y durante este tiempo se separa una fase acuosa en el fondo del recipiente y se retira. La separación de la fase acuosa puede realizarse rápidamente por centrifugación si se desea. El etanol, disolvente miscible con agua, sirve para
 10 romper la emulsión de látex con agua en petro-benzol y se separa en gran parte con el agua en la capa del fondo. Sin embargo, quedan disueltas en la composición adhesiva resultante aproximadamente de 20 a 50 partes de etanol. Esta composición presenta propiedades prácticamente iguales que las del producto del Ejemplo 1.

15

Ejemplo 3

Esta composición se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1. Se utilizan los mismos ingredientes, excepto que se emplea una resina cumarona-indeno (500 partes) que tiene un punto de fusión (método de Esfera y Anillo) de 136,4° C. a 147,4° C.,
 20 en lugar del sistema de resina de tres componentes empleado en el Ejemplo 1. Puede obtenerse una resina cumarona-indeno adecuada con el nombre comercial de "Cumar W-1" de la Barrett Division de Allied Chemical and Dye Corporation. Esta composición presenta -
 25 una combinación de propiedades convenientes, entre las que figuran las de elevada resistencia al flujo plástico, adhesión al acero y facultad de rociado.

Ejemplo 4

Partes en peso

30 Polímero butadieno-estireno de enlace tridimensional en forma de látex (peso seco de polímero)

46



Partes en peso

	Polímero butadieno-estireno lineal en forma de látex (peso seco de polímero)	14
	Antioxidante	1
5	Resina terpeno-fenólica	44
	Resina termoplástica hidrocarbonada	11
	Sal de cinc de colofonia	5,5
	Etanol	4
	Heptano	260

10 El polímero butadieno-estireno de enlace tridimensional y el antioxidante de este ejemplo son los mismos que los empleados en el Ejemplo 1. El polímero butadieno-estireno lineal es un copolímero de 72 partes de butadieno y 28 partes de estireno y es soluble prácticamente en tolueno. Se utiliza en forma de látex -
15 con 35 % de sólidos.

La resina terpeno-fenólica empleada aquí es un producto de condensación de pinenos, es decir, isómeros alfa y beta de pineno, y fenol. Tiene un punto de fusión (método de Esfera y Anillo) de 111,6° C. Dicho polímero se encuentra en el comercio con la denominación registrada de "SP-553-3" de la Schenectady Resins Company.
20

La resina termoplástica hidrocarbonada se produce aquí por la polimerización de olefinas obtenidas en el craqueo de petróleo y tiene un color en general pardo rojizo y naturaleza translúcida.
25 Tiene un punto de fusión (método de Esfera y Anillo) de 109,8° C., aproximadamente. Una resina hidrocarbonada termoplástica adecuada es la que se encuentra en el comercio con el nombre registrado de "Velsicol AB-11-4" de la Velsicol Corporation.

Una sal de cinc de colofonia adecuada, que funde alrededor
30 de 147,4° C., es la que se encuentra en el comercio con el nombre

251679



registrado de "Pale Zitro Rosin". La Pale Zitro es una colofonia tratada con cinc, de color ambar claro o pálido, que tiene un índice de acidez bajo (del orden de 15), en comparación con colofonia ordinaria, y un contenido de cinc metálico de 4,8 % aproximadamente, estando en forma de resinato de cinc o abietato de cinc. Un ligero contenido de calcio en la Pale-Zitro preserva su solubilidad en hidrocarburos y otros disolventes, incluyendo los que se emplean en este ejemplo.

Esta composición se prepara como sigue:

Se carga heptano en cantidad de 460 partes en un matraz de destilación provisto de un agitador, un termómetro y un refrigerante de reflujo enfriado con agua, en combinación con una trampa o colector Barrett y conectado con una fuente de vacío. Con agitación suave continua, se añaden el antioxidante, la resina termoplástica hidrocarbonada y la resina terpeno-fenólica en forma pulverizada sobre el disolvente contenido en el matraz disolviendo cada uno de estos componentes por agitación. Después, se añaden el látex de polímero tridimensional y el látex de polímero lineal mientras la mezcla se sigue agitando energicamente. Se cierra después el matraz y se coloca en un baño de agua caliente. La temperatura del líquido en el interior del matraz se mantiene a 40-50° C. y la evaporación del agua del látex se realiza disminuyendo la presión en el interior del matraz. También se evapora disolvente orgánico en este proceso y, a no ser que se emplee inicialmente un gran exceso, tiene que condensarse, separarse del agua y volverse al matraz de destilación. Al cabo de unas 3 horas de destilación con agitación constante, se ha separado de la mezcla prácticamente el agua del látex. Se concentra después la dispersión adhesiva hasta aproximadamente 30 % de sólidos totales - separando por destilación aproximadamente 200 partes de heptano.

251679



Después de terminada la destilación, se añaden el etanol y la sal cíncica de colofonia y se agitan en la dispersión.

5 En este proceso, la destilación inicial se verifica a una concentración de polímero relativamente baja en disolvente orgánico (preferiblemente de 10 a 20 % de sólidos) ya que las concentraciones muy elevadas de polímero en disolvente tienen tendencia a formar una torta, es decir, coalescen sobre las superficies del matraz, durante la destilación.

10 Como es natural, se sobrentenderá que las condiciones de temperatura y presión explicadas en este ejemplo pueden variarse sin alejarse de la naturaleza esencial del procedimiento particular empleado en este ejemplo. Análogamente, puede variarse la adición por etapas de los ingredientes. La presencia de resinas en la mezcla durante la destilación favorece la dispersabilidad del
15 polímero de enlace tridimensional en disolvente orgánico y, por esta razón, la destilación se realiza preferentemente en presencia de las mismas. Asimismo, el polímero lineal empleado aquí ayuda a evitar la coalescencia de las partículas de polímero de enlace tridimensional. Sin embargo, bien sea el componente polímero lineal o el componente resina, o ambos, pueden omitirse de la mezcla,
20 durante la destilación, si se desea, con tal que la destilación se lleve a cabo a una concentración en disolvente orgánico de sólidos sustancialmente reducida, es decir, una concentración de sólidos del polímero calculada por lo menos inferior a 15%
25 en el disolvente orgánico empleado.

En esta composición, el polímero de enlace tridimensional presenta una relación de hinchamiento de aproximadamente 4; es decir, el polímero se hincha hasta aproximadamente 4 veces su volumen original cuando se dispersa en el heptano empleado aquí.

30 Este ejemplo ilustra no solamente un proceso variado por

251679



el cual pueden prepararse nuestras composiciones, sino también componentes diferentes para una composición adhesiva de acuerdo con esta invención. El procedimiento es particularmente notable porque no exige el uso de gran equipo mecánico. La composición posee buena resistencia al flujo plástico, adhesión al acero y facultad de rociado.

Ejemplo 5

	<u>Partes en peso</u>
10 Polímero butadieno-estireno de enlace tridimensional en forma de látex (peso seco de polímero)	300
Antioxidante	3
Sulfato de aluminio y amonio hidratado (alumbre de aluminio)	15
15 Colofonia con cal	180
Sal cálcica de colofonia	360
Residuo de petróleo líquido	90
Sulfato bórico calcinado (Baritas 1)	360
Silicato de aluminio hidratado	240
20 Disolvente hidrocarbonado de petróleo	510

El polímero butadieno-estireno de enlace tridimensional de este ejemplo es el mismo empleado en el Ejemplo 1. El antioxidante escogido es fenil-alfa-naftilamina que se encuentra en el comercio con el nombre registrado de "Neozone A".

La colofonia cálcica empleada es una sal calcica de colofonia que tiene un punto de fusión de 87,22° C. a 90,55° C. (método de Esfera y Anillo). Su índice de acidez es de 86 a 90. Esta colofonia se encuentra en el comercio con el nombre de "Fosfo FF". La sal cálcica de colofonia es la misma empleada en el Ejem-

251679



plo 4. Los residuos de petróleo líquidos empleados tienen un punto de vertido de 26,66° C. y se han obtenido como "fondos" de los procesos de destilación del petróleo. Un residuo resinoso de petróleo adecuado se encuentra en el comercio con el nombre de -
5 "Dutrex 21".

El silicato alúminico hidratado empleado tiene un peso específico de 2,60 y una absorción de aceite de 42 a 46 (es decir, 42 a 46 gramos de aceite de linaza absorbidos por 100 gramos de silicato alúminico hidratado). "Suprex Clay" es un producto comercial adecuado.
10

El disolvente hidrocarbonado de petróleo empleado tiene límites de destilación entre 93,33° C. y 130,9° C. y está constituido en su mayor parte por destilados de nafta.

Esta composición se prepara así:

15 En un mezclador interno de tareas fuertes provisto de una camisa se agregan el polímero butadieno-estireno de enlace tridimensional en forma de látex, el antioxidante y el sulfato amónico alúminico. Se inicia el mezclado y se introduce vapor a una presión de 4,21 kg./cm.² en la camisa que rodea al mezclador. El
20 sulfato alúminico amónico sirve para precipitar el polímero en forma de partículas sueltas del látex y por lo tanto sirve para acelerar la velocidad de evaporación del agua del látex. Después de que se ha evaporado la mayor parte del agua, pero la miga que queda en el mezclador sigue estando todavía humedecida con agua
25 del látex (es decir, aproximadamente 5% de agua), se añaden la colofonia cálcica y la sal cálcica de colofonia en forma de polvo y se mezclan con la masa mezclando continuamente. Las resinas deben añadirse antes de que se haya eliminado la totalidad del agua del látex, con el fin de impedir la coalescencia de las partículas
30 de polímero. A continuación, una vez que la mezcla se ha mezclado

351313



con calentamiento continuo, se agrega el residuo de petróleo líquido sobre la masa, mezclando. Al llegar a este punto, el material comienza a unirse a las paletas del mezclador. Durante los procesos que anteceden, la temperatura del material no debe ex-
5 ceder nunca aproximadamente de 122,65° C. a 128,15° C., Después de las operaciones anteriores, la mezcla continuada con vapor en la camisa que rodea al mezclador hará que la temperatura de la carga suba ligeramente. Cuando la temperatura sube a unos 123-129° C, el vapor debe cortarse y pasar agua fría por la camisa que rodea
10 al mezclador. Posteriormente se añaden al material en forma pulverizada los pigmentos, es decir, el sulfato bórico calcinado y el silicato aluminico hidratado, y se continúa mezclando mientras que se añade lentamente el disolvente hidrocarbonado de petróleo y se mezcla el conjunto hasta dar una masa homogénea uniforme.

15 La composición adhesiva de este ejemplo representa una variación de las otras composiciones adhesivas aquí descritas por el hecho de que tiene dispersados varios agentes de carga inorgánicos o cargas por la totalidad del polímero cauchoide de enlace tridimensional dispersado en forma de partículas. Por consiguien-
20 te, la naturaleza globular de las partículas de polímero dispersas no se aprecia con facilidad en esta composición. En este ejemplo, los componentes resina y pigmento son cada uno aproximadamente el doble, como partes en peso, que el componente polímero de enlace tridimensional.

25 Sin embargo, en general, para composiciones del tipo representado por este ejemplo, la proporción de resina puede variar desde aproximadamente 4 a aproximadamente 8 partes por cada 3 partes de polímero de enlace tridimensional; y las proporciones de pigmento pueden variar análogamente desde aproximadamente 4 a apro-
30 ximadamente 8 partes por cada tres partes de polímero. Las cifras



251879

superiores para resina y carga inorgánica, sin embargo, no se consideran limitativas aquí, puesto que aproximadamente 9 partes de resina y 9 partes de carga, o incluso proporciones algo mayores, pueden entrar en una composición de este tipo por cada 3 partes de polímero cauchuido sin pérdida molesta de las propiedades básicas buscadas.

La composición de este ejemplo es muy viscosa y contiene 75% de sólidos dispersados en el disolvente orgánico. Con una concentración tan elevada de sólidos, no representa una composición rociadora preferida de las que aquí se trata. Su viscosidad está comprendida entre 25 y 35, según se determina por un viscosímetro MacMichael sobre alambre N° 18. Posee una resistencia de cizallamiento notable según se mide de acuerdo con el ensayo en el Standard 181-52 comercial (Departamento de Comercio de los Estados Unidos) titulado "adhesivos orgánicos resistentes al agua para instalación de baldosas de arcilla". Utilizando esta norma, la composición de este ejemplo presenta una resistencia de cizallamiento de aproximadamente 14,06 kg./cm.² a 22,77° C., y de unos 10,54 kg./cm.² a 51,66° C. Además de esta notable propiedad, la composición de este ejemplo posee elevada resistencia al flujo plástico y se maneja con facilidad. Puede aplicarse fácilmente en capas uniformes según se desee y es especialmente útil como cemento o adhesivo para baldosas cerámicas.

Ejemplo 6

25

Partes en peso

Polímero butadieno-estireno de enlace tridimensional en forma de látex (peso seco de polímero)	100
Antioxidante	1
30 Sulfato amónico aluminico hidratado (alumbre de amonio)	5



251679

Partes en peso

	Resina termoplástica hidrocarbonada	85
	Sal cínica de colofonia	70
	Residuo de petróleo líquido	15
5	Disolvente hidrocarbonado de petróleo	200
	Etanol	5

El polímero, el antioxidante, la sal cínica de colofonia, el residuo de petróleo líquido y el disolvente hidrocarbonado de petróleo de este ejemplo son iguales que los componentes del -
10 Ejemplo 5 y la composición se prepara utilizando el proceso descrito en dicho ejemplo 5. La resina termoplastica hidrocarbonada empleada aquí es la misma del Ejemplo 4.

La composición en este ejemplo es de un tipo de viscosidad elevada, es decir, 25 a 30 por el viscosímetro MacMichael -
15 utilizando el alambre N^o 18 y tiene aproximadamente dos partes de resina por una parte de sólidos de polímero. La cantidad de resina a polímero en composiciones de este tipo puede variar de acuerdo con las cantidades variables mencionadas para el componente resina del ejemplo 5 aquí señalado.

20 Esta composición tipo es un adhesivo mástico mantecoso que presenta gran resistencia interna rápidamente después de secar y, por esta propiedad, es especialmente adecuada para uso en uniones adhesivas de bloques de maderas para suelos a superficies subyacentes.

25

Ejemplo 7

Partes en peso

	Policloropreno de enlace tridimensional en forma de látex (peso seco de polímero)	100
	Antioxidante	1
30	Resina fenólica	90



251878

Partes en peso

Heptano	200
Metilisobutilcetona	33
Tolueno	167

5 El policloropreno de esta composición se polimeriza para obtener una conversión de 95% de monómero cargado y se efectúa después la obtención de enlace tridimensional en forma de látex. Una película desecada del polímero presenta una relación de hin-
10 chamiento de aproximadamente 10 en tolueno, lo que indica un grado elevado de enlace tridimensional en el polímero. El latex utilizado contiene 50 % de sólidos. Este polímero en forma de látex se conoce en el comercio con el nombre de "Neoprene 571".

15 El antioxidante es una mezcla de fenoles sustituidos en forma líquida encontrándose en el comercio con el nombre de "Wingstay S" de la Goodyear Chemical División de la Goodyear Rubber Company.

20 La resina fenólica empleada es termoendurecible, soluble en aceite, y compatible con el polímero cloropreno. Puede obtenerse haciendo reaccionar exceso de un mol de formaldehído con una proporción molar de fenol sustituido en presencia de un catalizador alcalino. El fenol sustituido que aquí se emplea abarca al mismo tiempo para-butyl (terciario)-fenol y bisfenol. El producto tiene un punto de ablandamiento temporal de 87,77° C. a 103,40° C.

25 La composición adhesiva de este ejemplo se prepara utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 4 con solo variaciones insignificantes. Sobre unas 300 partes de heptano y unas 40 Partes de metilisobutil cetona, se añaden, mientras se mezcla, el antioxidante y el látex polímero. La destilación se realiza durante unas 2 horas a una temperatura del matraz de 40 a 50° C., aproximadamente, bajo presión reducida y con agitación constante.
30 Esto rebaja el contenido acuoso en la mezcla a 50 % aproximadamente.



te de la cantidad originalmente presente. Al llegar a este punto, se agregan unas 40 partes de tolueno y unas 20 partes de resina fenólica en polvo, mezclando, y se reanuda la destilación. Al cabo de unas 3 horas de nueva destilación, el agua del látex está prácticamente separado de la mezcla. Posteriormente, se rebaja el contenido de heptano y metil isobutil cetona de la mezcla por destilación rápida hasta las cantidades aproximadas descritas en la tabla de arriba y el resto del tolueno y resina se agitan en la masa.

10 La composición resultante contiene glóbulos hinchados finamente divididos de policloropreno de enlace tridimensional dispersado de modo uniforme y estable en el sistema disolvente de tres partes (heptano, metilisobutil cetona y tolueno).

15 En el ensayo de flujo plástico descrito anteriormente, esta composición no presenta flujo apreciable a 26,66° C., y un flujo de solamente 0,63 cm; en una hora a 60° C. En otros aspectos, esta composición presenta las características adhesivas requeridas y convenientes (adhesión a superficies lisas, facultad de aplicación, etc). para los adhesivos de que aquí se trata.

20 Es de destacar en lo que se refiere a los policloroprenos de enlace tridimensional la economía con que pueden prepararse estos adhesivos. Hasta ahora, se necesitaban varias operaciones para preparar los sistemas adhesivos de policloropreno ("Neoprene"), e incluso entonces, la composición resultante no contenía policloropreno de enlace tridimensional de tipo látex. Por consiguiente, esta invención abre un campo completamente nuevo de adhesivos de tipo cloropreno.

Ejemplo 8

30 Esta composición se prepara empleando los mismos ingredientes



251679

y las mismas cantidades que en el Ejemplo 7, a excepción de que la parte de metilisobutilcetona soluble en agua se separa con el agua del látex en el proceso empleado aquí. Además, se añaden a esta composición cuatro partes de óxido de magnesio calcinado.

5 El procedimiento específico utilizado es análogo al explicado en el Ejemplo 2. Los tres disolventes se mezclan primero conjuntamente y el antioxidante se disuelve en ellos con agitación. A continuación se añade el látex polímero agitando suavemente. Luego se agrega la resina fenólica en forma pulverizada
10 y se continúa la agitación durante unos 10 a 15 minutos. Después se centrifuga para separar agua del látex, una pequeña parte - (aproximadamente 4 partes) de la metilisobutilcetona, y los agentes emulsificantes del látex acuosolubles de los componentes restantes contenidos en la mezcla. Posteriormente, se añade sobre
15 la dispersión el óxido de magnesio calcinado, que se ha humedecido previamente con heptano por molienda en húmedo, y se agita conjuntamente todo.

La composición resultante presenta prácticamente las mismas propiedades favorables de la composición del Ejemplo 7.

20

Ejemplo 9

	<u>Partes en peso</u>
Policloropreno de enlace tridimensional en forma de látex (peso seco de polímero)	500
Antioxidante	10
25 Acetato sódico	5
Resina fenólica	300
Oxido magnésico calcinado	20
Oxido de cinc	25
Tolueno	2000
30 Petro-benzol	1500



25 1379

Partes en peso

Metiletilcetona	300
Alcohol etílico	30

- 5 El policloropreno, el antioxidante y la resina fenólica utilizados en esta composición son iguales que los ingredientes del Ejemplo 7. El petro-benzol es un disolvente en su mayor parte hidrocarburo alifático con límites de ebullición entre 60° C. y 93,33° C.
- 10 La composición de este ejemplo se prepara así:
- En un mezclador interno de tareas fuertes se cargan 1000 partes de látex de policloropreno (50 % de sólidos), el antioxidante y el acetato sódico. El vapor, a una presión de 2,81 kg./cm.² se introduce en la camisa que rodea al mezclador. Después se
- 15 agita la masa en el mezclador. Cuando se ha evaporado una parte sustancial del agua del látex, se agrega en forma pulverizada la mitad de la cantidad total de resina fenólica. Esto sirve para precipitar el polímero en forma de partículas sueltas resultando una miga húmeda. Se agrega entonces el óxido de magnesio calcina-
- 20 do. Se continúa el mezclado hasta que la miga está seca, después de lo cual, se corta el vapor y se introduce agua fría en la camisa que rodea al mezclador. Cuando el mezclador está frío, se añaden 200 partes de tolueno y se mezclan con la masa. Se adicionan entonces el óxido de cinc y el resto de la resina fenólica. Esta
- 25 masa se mezcla conjuntamente y después se añade el tolueno restante a la masa, lentamente, durante el mezclado. Los disolventes restantes se agregan lentamente en el siguiente orden: primero, petro-benzol, luego, metiletil cetona y, finalmente, alcohol. El mezclado se termina poco después cuando la masa tiene aspecto uni-
- 30 forme. El polímero dispersado aquí presenta una relación de hin-

25 1679



chamiento de aproximadamente 8 a 10 en el sistema disolvente empleado.

Esta composición no acusa flujo plástico medible, utilizando la prueba antes citada, incluso a temperaturas elevadas, y presenta una adherencia al acero, empleando el ensayo anterior, de unos 6 kg. por cm. de anchura.

Ejemplo 10

		<u>Partes en peso</u>
10	Policloropreno de enlace tridimensional en forma de látex (peso seco de polímero)	100
	Antioxidante	1
	Oxido de magnesio	20
	Resina fenol-formaldehído	50
	Resina terpeno-cumarona-indeno	50
15	Petro-benzol	200
	Metiletil cetona	33
	Tolueno	167

El policloropreno de este ejemplo es el mismo que el empleado en el Ejemplo 7.

La resina fenol-formaldehído compatible utilizada aquí es una resina activada por el calor, de para-butil (terciario)-fenol-formaldehído, formada por condensación en exceso de un mol de formaldehído con un mol de para-butil (terciario)-fenol, en presencia de un catalizador alcalino. Tiene un punto de fusión, determinado por el método capilar de 62,22° C. a 65,55° C., y es soluble en los disolventes utilizados aquí. Esta resina se encuentra en el comercio con el nombre de "Super Beckacite 1003" de Reichhold Chemical, Inc. La resina terpeno-cumarona-indeno utilizada aquí es termoplástica y tiene un punto de ablandamiento según se determina por el método de Esfera y Anillo de 160° C. Se encuentra dis-

251679



ponible en el comercio con el nombre de "Cyclovar M", de Pennsylvania Industrial Chemical Company.

5 Esta composición se prepara por el mismo método utilizado en la obtención de la composición del Ejemplo 9 y presenta características de resultado comparables a las de dicho ejemplo 9.

10 Las composiciones de esta invención que contienen policloropreno de enlace tridimensional pueden elaborarse de manera que manifiesten propiedades adherentes superiores con cantidades relativamente pequeñas de resina. Esto es particularmente de notar en el Ejemplo 9. A pesar de la pequeña cantidad de resina empleada, la composición es comparable en todos los aspectos con los adhesivos de máxima calidad de los empleados hasta ahora en esta técnica y además posee la resistencia interna adicional que se le comunica por el policloropreno de enlace tridimensional.

15

Ejemplo 11

Partes en peso

20	Copolímero butadieno-acrilonitrilo de enlace tridimensional en forma de látex (peso seco de polímero)	100
	Antioxidante	1
	Resina	90
	Acetato de etilo	200
	Metiletilcetona	185
	Heptano	115

25

30 El copolímero butadieno-acrilonitrilo de enlace tridimensional empleado se prepara con 55 partes de butadieno y 45 partes de monómero acrilonitrilo. La conversión durante la polimerización se realiza hasta que se consigue un contenido de gel de 90 a 98 %. En una muestra seca del polímero resultante se examina su

251879



relación de hinchamiento en tolueno encontrándose que da un valor de aproximadamente 4. En metilisobutilcetona, el polímero presenta una relación de hinchamiento comprendida entre 6 y 10.

El antioxidante elegido es un producto de reacción a baja temperatura de difenilamina y acetona. Este producto se vende con el nombre comercial de "Aminox" por la Naugatuck Chemical División de la United States Rubber Company.

La resina empleada es una resina natural con un elevado contenido de metoxi y fenólico insoluble en gasolina pero soluble en la cetona empleada aquí. Se describe en la patente americana n^o 2.193.026, y se vende con el nombre comercial de "Vinsol n^o 1 Resin" por la Hercules Powder Company. Su punto de ablandamiento determinado por el método de Esfera y Anillo es de 98,88^o C. a 103,4^o C.

Esta composición se prepara así:

Los tres disolventes de la tabla anterior y 50 partes de alcohol isopropílico se mezclan entre sí. Después se añaden 400 partes de látex polímero (diluído a 25 % de sólidos) sobre el sistema disolvente con agitación lenta, y se continúa agitando durante 5 a 10 minutos. Se centrifuga para separar los ingredientes acuosolubles y el agua de los componentes restantes. Esto elimina una cantidad muy pequeña de acetato de etilo y metiletiletona, así como el agua, el alcohol isopropílico y los agentes emulsificantes del látex acuosolubles de la mezcla. Se añaden entonces la resina y el antioxidante en forma pulverizada sobre la dispersión del polímero y se agita conjuntamente toda la mezcla hasta que queda uniforme.

La composición adhesiva resultante se puede rociar fácilmente y forma glóbulos minúsculos sin fajas sobre la superficie rociada. Esto se considera sorprendente, teniendo en cuenta el contenido relativamente alto de polímero en la composición. El -

25 16 79



adhesivo seco presenta elevada resistencia interna y excelente adhesión al acero. En el ensayo de flujo plástico a 26,66° C. señalado arriba, la composición de este ejemplo mantiene la unión entre las tiras de tela. No se aprecia flujo medible. Adhesivos de
5 butadieno-acrilonitrilo conocidos anteriores en esta técnica, presentan un flujo plástico de varios centímetros, utilizando el mismo procedimiento de ensayo. En el ensayo de flujo plástico a 60° C., el enlace adhesivo de este ejemplo se separa solamente
10 2,54 cm. En la prueba de adherencia al acero descrita arriba, esta composición de una lectura de 6 kg. por cm. de anchura.

Ejemplo 12

Se utilizan aquí los ingredientes empleados en la composición del Ejemplo 11, aparte de los disolventes. Unicamente se emplea como disolvente para esta composición metilisobutil cetona,
15 en cantidad de 600 partes.

Esta composición se prepara por un proceso de destilación análogo al explicado en los ejemplos 4 y 7. Además, aquí los componentes resina y antioxidante no se mezclan en la dispersión de
20 disolvente orgánico del polímero hasta que se ha destilado el agua del látex de la mezcla de látex y metilisobutilcetona. Después de haber añadido la resina y el antioxidante, se eliminan por destilación aproximadamente 120 partes de metilisobutil cetona. Como en la operación de destilación se utiliza un exceso de disolvente,
25 esto deja aproximadamente 600 partes de metilisobutilcetona en la composición.

La composición resultante es en todos los aspectos sustancialmente igual en cuanto al resultado que la composición del ejemplo 11.



251377

Ejemplo 13

En este ejemplo se usan los mismos ingredientes que en el Ejemplo 12, pero se emplea un proceso análogo al explicado en el Ejemplo 1.

5 El mezclador se carga con látex polímero y antioxidante, Se hace pasar vapor a $4,21 \text{ kg./cm.}^2$ por la camisa que rodea el mezclador y el contenido se mezcla mientras se evapora el agua de látex. Durante esta operación de mezclado y calentamiento, el polímero se seca pasando a un estado de miga en forma de partícu-
10 las sueltas. (Es fundamental que el polímero esté seco hasta tal punto que sea de naturaleza migosa o granular, es decir, que no se haya producido coalescencia. Esto se consigue convenientemente si se agita sin cesar durante el secado). Luego se añade al polí-
15 mero la resina pulverizada y se continúa mezclando con vapor en la camisa hasta que la masa de resina-polímero comienza a unirse a las paletas del mezclador. Al llegar a este punto, se quita el vapor, se hace pasar agua de refrigeración por la camisa y se añaden a la masa reaccionante 50 partes de metilisobutil cetona. Hay que evitar adiciones de disolvente en gran cantidad, ya que esto
20 da lugar a una dispersión granujienta de la masa polímero-resina y la composición resultante presenta en general propiedades adhesivas pobres. Posteriormente se añaden 550 partes más de metili-
sobutil cetona, lentamente, mientras se continúa el mezclado. Este se termina cuando la masa polímero-resina se ha dispersado uni-
25 formemente en el disolvente.

La composición de este ejemplo presenta una adherencia al acero ligeramente menor que la del ejemplo 11, pero en otros aspectos, es de características de resultado prácticamente iguales.

Ejemplo 14

30 En esta composición se utiliza una miga secada por atomizado

251370



de un copolímero de enlace tridimensional de 55 partes de butadieno y 45 partes de acrilonitrilo ("Hycar 1411") y se emplean las operaciones del proceso del Ejemplo 13, aparte de la operación de evaporación del agua de látex. Los ingredientes distintos del polímero son también iguales que en el Ejemplo 13. El copolímero seco por atomizado utilizado aquí es insoluble en disolventes cetónicos y presenta una relación de hinchamiento de 18 en metilsecobutilcetona.

La composición resultante presenta gran adherencia al acero, resistencia al flujo plástico y buena facultad de rociado.

Se han utilizado otras composiciones adhesivas y de revestimientos utilizando varios polímeros de tipo butadieno-acrilonitrilo y otros diversos ingredientes. La elevada resistencia interna de las composiciones resultantes es notable y se cree que es debida a que se conserva de un modo sustancial el enrejado del látex de enlace tridimensional de los polímeros butadieno-acrilonitrilo.

Los procedimientos tal como aquí se proporcionan para la preparación de composiciones que utilizan polímeros elásticos cauchoides de tipo butadieno-acrilonitrilo de enlace tridimensional son únicos en comparación con los procesos para otros polímeros porque la eliminación completa del agua de látex del polímero butadieno-acrilonitrilo de tipo látex de enlace tridimensional puede realizarse sin destruir las cualidades redispersables del polímero si los glóbulos del mismo no se deja que coalezcan y se sequen en una masa compuesta. La miga de polímero seca resultante o partículas granulares se puede redispersar en disolventes orgánicos sin necesidad de molerla en una calandria de caucho; y pueden formarse dispersiones uniformes, estables mezclando la miga de polímero con una resina compatible con la misma y un disol-

251679



5 vente orgánico en el que el polímero de enlace tridimensional
se hincha y en el que la resina compatible particular escogida
es soluble. Como es natural, el mezclado de la miga de polímero
butadieno-acrilonitrilo seca debe realizarse de tal manera que
10 haga que se separen las partículas de polímero aglomeradas en
forma suelta y, por esta razón, se realiza de preferencia en un
mezclador interno de tareas fuertes, donde tiene lugar una can-
tidad pequeña pero importante, en relación con las migas de po-
límero butadieno-acrilonitrilo secadas por atomización, de acción
15 de cizallamiento para separar aglomerados de polímero seco y dis-
persar las partículas del mismo en el disolvente orgánico.

15 Otra diferencia característica de los polímeros de tipo
butadieno-acrilonitrilo con relación a los otros polímeros de ti-
po látex de enlace tridimensional dentro del alcance aquí expli-
cado, es que los primeros pueden dispersarse tanto en disolventes
miscibles con agua como en disolvente inmiscibles en agua, o en
una mezcla de ambos.

20 Se observará que los polímeros elastómeros de enlace tridi-
mensional en nuestras composiciones son de tipo dieno, es decir,
tienen un componente diolefina conjugada que puede estar o no sus-
tituida, tal como en el caso del cloropreno. Naturalmente, además
del componente dieno contenido en el polímero, pueda haber presen-
te un componente tal como estireno, acrilonitrilo, ácido acríli-
co y otros en cantidades grandes en los polímeros aquí empleados,
25 o puede estar presente solo en pequeñas cantidades, o incluso su-
primirse.

30 En los ejemplos 1, 3, 5, 6, 9 y 10, citados anteriormente,
hemos presentado un procedimiento para la preparación de nuestras
composiciones que abarca la adición de una resina u otro ingredien-
te soluble en disolvente orgánico sobre un polímero de tipo látex

251670



de enlace tridimensional en cualquier momento antes de que se haya
perdido por evaporación aproximadamente el último 5% del agua del
látex. Es fundamental que se añada una resina o polímero soluble
en el disolvente orgánico para dispersar el polímero de tipo lá-
5 tex de enlace tridimensional de estos ejemplos, a dicho polímero
antes de que se haya eliminado aproximadamente el último 5 % del
agua del látex. Si no se hace esta adición en este tiempo críti-
co en este proceso, el polímero de enlace tridimensional seco de
estos ejemplos no será redispersable en un disolvente orgánico,
10 excepto por métodos empleados ya en esta técnica anteriormente,
que se fundan en el tratamiento químico o en una operación de -
trabajado mecánico tal como la molienda. En estos ejemplos men-
cionados anteriormente, el agua del látex se elimina a temperatu-
ras elevadas, es decir de unos 100° C. Después de que se ha eli-
15 minado el agua, la temperatura de la masa se reduce preferiblemen-
te antes de añadir el disolvente orgánico en pequeños incrementos
y se mezcla con la misma. Los ingredientes restantes para la com-
posición adhesiva se mezclan también con la composición en este
momento.

20 En los ejemplos 4, 7 y 12 hemos ilustrado una nueva variante
de las enseñanzas del proceso aquí descrito. En estos ejemplos,
un disolvente orgánico inmiscible con agua se mezcla con la dis-
persión acuosa de polímero de enlace tridimensional y se realiza
una destilación. Aun cuando pueden emplearse temperaturas de des-
25 tilación elevadas, este proceso se realiza preferentemente a tem-
peraturas reducidas, tales como por ejemplo de 40 a 60° C., apro-
ximadamente. Esto puede conseguirse rebajando la presión sobre la
mezcla. Si el proceso se lleva a cabo a temperaturas reducidas, re-
sulta especialmente conveniente añadir resinas termoendurecibles
30 a la mezcla en el principio del proceso.

251870



En los ejemplos 4 y 7, que se ocupan respectivamente de polímeros butadieno-estireno y cloropreno, es necesario emplear, durante la destilación, un exceso de disolvente orgánico, o añadir a la mezcla una pequeña cantidad de un componente polímero lineal soluble en disolvente orgánico, o una resina soluble en disolvente orgánico compatible con el polímero de enlace tridimensional. Preferiblemente, se añade una resina soluble en disolvente orgánico compatible con el polímero de enlace tridimensional. Si no se utiliza un exceso de disolvente orgánico, o no se añade durante la destilación un componente resina o lineal soluble, los polímeros de enlace tridimensional de estos ejemplos tienden a coalescer y no son redispersables en el vehículo orgánico. Utilizando un polímero del tipo indicado en el Ejemplo 12, sin embargo, el proceso se realiza convenientemente sin ningún componente añadido, y desde luego, puede llevarse a cabo incluso en una cantidad de disolvente orgánico convenientemente presente en la composición final.

En los ejemplos 2, 8 y 11, se ilustra un procedimiento especial que es particularmente ventajoso porque no requiere calentamiento y puede ejercitarse de una manera rápida. El proceso de estos ejemplos tiene además la ventaja de eliminar los agentes emulsificantes acuosolubles en el látex, de manera que la composición resultante está prácticamente exenta de los mismos y de todos los posibles efectos perjudiciales que pueden causar en una composición. Asimismo, en este proceso, como sucede en todas las enseñanzas del proceso aquí descrito, el polímero de tipo látex de enlace tridimensional es transferido desde un estado de emulsión de látex a una dispersión en disolvente orgánico sin coalescencia de las partículas o glóbulos diminutos de polímero.

En el procedimiento empleado en los ejemplos 2, 8 y 11, se

251679



emplea un disolvente orgánico volátil inmiscible con agua (o una combinación de disolventes) en el que el polímero de enlace tridimensional particular que aquí se trata se hincha hasta el doble de su volumen seco exento de disolvente, y preferiblemente se
5 hincha hasta el cuádruple de su volumen seco exento de disolvente. Un disolvente orgánico volátil inmiscible con agua, tal como aquí se emplea, es un disolvente no miscible con agua en todas proporciones. Sin embargo, un disolvente de esta naturaleza puede
10 o no poseer una solubilidad limitada en agua. Por ejemplo, la metilisobutil cetona es un disolvente inmiscible con agua, dentro de la definición anterior, pero aproximadamente 2 partes de este disolvente orgánico son solubles en 100 partes de agua.

En este proceso, el látex del polímero se añade al disolvente orgánico volátil inmiscible con agua y el conjunto se agita.
15 ta. De aquí resulta una dispersión discontinua del polímero de látex y agua en toda la fase continua de disolvente orgánico inmiscible con agua. La fase acuosa discontinua se concentra luego y se separa de la fase continua dejando dispersado allí el polímero de enlace tridimensional de tipo látex, es decir, dispersado en
20 el disolvente orgánico inmiscible con agua. La concentración del agua dispersada en una fase separada puede lograrse añadiendo a la mezcla un disolvente miscible con agua que es un coagulante, es decir, un precipitante, para el polímero del látex empleado, agitando la mezcla resultante, y, posteriormente, sedimentando el
25 agua concentrada y los componentes miscibles con agua de la dispersión de polímero en disolvente. La acción de sedimentación puede lograrse convenientemente centrifugando, o simplemente dejando en reposo la mezcla durante un cierto tiempo, según se indicó en el Ejemplo 2. El agua se drena después o se retira por algún otro
30 procedimiento del polímero dispersado en disolvente y se agregan

251370



otros componentes y se mezclan en la dispersión según se ilustra en los ejemplos aquí citados.

5 En el ejemplo 11, el disolvente miscible con agua se mezcla con los disolventes inmiscibles en agua antes de la adición del látex. Esto es conveniente, a condición de que la mayor proporción de disolvente orgánico no sea miscible en agua, es decir, que no sea acuosoluble. Además, se utiliza un látex con bajo contenido de sólidos en la variante particular ilustrada en este ejemplo.

10 El ejemplo 8 supone una variante de este procedimiento también en el sentido de que el agua de látex dispersado se concentra en este ejemplo por la acción combinada de una resina añadida y la porción acuosoluble del disolvente, metilisobutil cetona, que se emplea en mezcla con otros disolventes inmiscibles en agua, según esto, en este ejemplo, hay que advertir que la metilisobutil cetona juega al parecer un doble papel, puesto que su ligera solubilidad en agua ayuda a conseguir la concentración de las partículas dispersadas de agua de látex en una masa separada libre del resto de los componentes de la mezcla, mientras que permanece en mucha mayor proporción como parte integrante del sistema disolvente orgánico volátil en el que está dispersado el polímero de enlace tridimensional de tipo látex.

25 En el ejemplo 13 hemos explicado un proceso peculiar que no es adecuado para polímeros de tipo butadieno-estireno ni de tipo cloropreno dentro del alcance del mismo. Este proceso es análogo al explicado en el Ejemplo 1, a excepción de que el agua de látex se elimina de modo prácticamente completo, es decir, se seca el polímero butadieno-acrilonitrilo, antes de que se haya añadido ninguno de los otros componentes del sistema adhesivo. El ejemplo 30 14 representa una ligera variante del proceso del Ejemplo 13.

251879



5 Se sobrentenderá por los expertos en esta técnica que pueden hacerse varias modificaciones dentro del alcance de la invención. Así, aunque se prefiere en general la eliminación prácticamente completa del agua de látex, puede haber de todos modos presente alguna cantidad residual de agua en tanto en cuanto se mantengan las características y aspectos esenciales de las composiciones.

- N O T A -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º.- Un método para la formación de composiciones adhesivas de tipo disolvente que se pueden esparcir de un modo uniforme, que contienen partículas hinchadas por disolvente, dispersadas, de polímero dieno cauchoide con muchos enlaces tridimensionales, que comprende transferir partículas de látex del mencionado polímero desde una dispersión acuosa del mismo a un vehículo disolvente orgánico volátil sin que las mencionadas partículas de látex se aglomeren formando una masa integral sólida, poseyendo dichas partículas de látex un grado elevado de enlace tridimensional, siendo insolubles en disolventes orgánicos, y con una relación de hinchamiento, tal como se ha definido anteriormente, comprendida entre 2 y 20 en disolventes orgánicos que originan el -
20 máximo hinchamiento de las mismas.
25

30 2º.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende (1) mezclar un vehículo disolvente orgánico inmisible con agua con partículas de látex en dispersión acuosa del mencionado polímero, y (2) calentar dicha mezcla al mismo tiempo que se agita hasta que se ha eliminado prácticamente de la misma el agua del látex.

25 1679



3^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la 2, que comprende mezclar dichas partículas de polímero dispersadas con una resina que da pegajosidad compatible con el mismo y soluble en el mencionado vehículo disolvente orgánico volátil.

4^a.- Un método para la formación de una composición adhesiva de tipo disolvente, que se puede esparcir de un modo uniforme, que contiene partículas hinchadas por disolvente dispersadas de polímero diénico cauchoide con muchos enlaces tridimensionales y una resina que da pegajosidad no cauchoide soluble en disolvente orgánico, que es compatible con el mencionado polímero, comprendiendo dicho método (1) mezclar un componente soluble en disolvente orgánico, compatible, con el mencionado polímero, mientras dicho polímero se encuentra en estado de partículas y, por lo menos, antes de eliminar el último 5% de agua del látex de una dispersión acuosa de partículas de látex del mencionado polímero, siendo dichas partículas de látex de un grado de enlace tridimensional elevado, insolubles en disolventes orgánicos y presentando una relación de hinchamiento, tal como aquí se ha definido, comprendida entre 2 y 20 en disolventes orgánicos que causan el máximo hinchamiento de las mismas, (2) calentar dicha mezcla con agitación para eliminar el agua del látex de la misma, y (3) mezclar con el mencionado polímero y el componente soluble en disolvente orgánico, por adiciones incrementales, un vehículo disolvente orgánico volátil que hincha las partículas de dicho polímero.

5^a.- Un método para la formación de una composición adhesiva de tipo disolvente, que se puede esparcir de un modo uniforme, que contiene partículas hinchadas en disolvente, dispersadas de polímero dieno cauchoide con muchos enlaces tridimensionales y una resina que da pegajosidad no-cauchoide soluble en disolvente

251679



orgánico que es compatible con el mencionado polímero, comprendiendo dicho método (1) mezclar un vehículo disolvente orgánico volátil inmiscible con agua con partículas de látex en dispersión acuosa del mencionado polímero, siendo dicho vehículo disolvente orgánico un vehículo en el que se hinchan las mencionadas partículas de látex, siendo dichas partículas de látex de un grado de enlace tridimensional elevado, insolubles en disolventes orgánicos, y presentando una relación de hinchamiento, tal como se ha definido anteriormente, comprendida entre 2 y 20 en disolventes orgánicos que originan el máximo hinchamiento de las mismas y (2) recoger y separar el agua de las citadas partículas de polímero dispersadas en el mencionado vehículo disolvente orgánico.

6º.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende, además, mezclar un disolvente orgánico miscible con agua con la mencionada mezcla de vehículo disolvente orgánico volátil inmiscible con agua y partículas de látex en dispersión acuosa del citado polímero para efectuar la concentración de agua en la citada mezcla en una fase separada.

7º.- Un método para la formación de una composición de revestimiento adhesiva uniforme, de tipo disolvente, que se puede esparcir de un modo uniforme, que tiene poco flujo plástico y contiene partículas hinchadas por disolvente dispersadas, de polímero butadieno acrilonitrilo de un grado elevado de enlace tridimensional que comprende (1) mezclar partículas exentas de agua del citado polímero con una resina que da pegajosidad compatible con el mismo, y (2) mezclar la mencionada mezcla, por adiciones incrementales, con un vehículo disolvente orgánico volátil capaz de hinchar las partículas del citado polímero y en el que la mencionada resina que da pegajosidad es soluble, estando formadas dichas partículas exentas de agua del mencionado polímero por eli-

251679



minación de agua de las partículas de látex en dispersión acuosa del mencionado polímero, sin que las citadas partículas de látex se aglomeren formando una masa integral sólida, siendo las citadas partículas de látex de un grado elevado de enlace tridimensional, insolubles en disolventes orgánicos, y con una relación de hinchamiento, tal como se ha definido anteriormente, comprendida entre 2 y 20 en disolventes orgánicos que originan el máximo hinchamiento de las mismas.

8º.- Un método para la formación de composiciones adhesivas de tipo disolvente, que se pueden esparcir de un modo uniforme, estable, que tienen poco flujo plástico, que comprenden un polímero dieno cauchoide con muchos enlaces tridimensionales en forma particulada, siendo dichas partículas de polímero insolubles en disolventes orgánicos y presentando una relación de hinchamiento, tal como se ha definido anteriormente, comprendida entre 2 y 20 en disolventes orgánicos que originan el máximo hinchamiento de las mismas, un vehículo disolvente orgánico volátil en el que las mencionadas partículas de polímero se hinchan y se dispersan de modo uniforme y estable, y una resina adherente no-cauchoide compatible con las mencionadas partículas de polímero y soluble en el citado vehículo disolvente orgánico, formándose dicha composición colocando las mencionadas partículas de polímero en dispersión de disolvente orgánico por un procedimiento que consiste en transferir partículas de látex del citado polímero desde una dispersión acuosa del mismo a un vehículo disolvente orgánico volátil sin que las mencionadas partículas de látex se aglomeren formando una masa integral sólida, siendo las citadas partículas de látex de un grado elevado de enlace tridimensional, insolubles en disolventes orgánicos y con una relación de hinchamiento, tal como se ha definido anteriormente, comprendida entre 2 y 20 en -

251679



disolventes orgánicos que originan el máximo hinchamiento de las mismas.

5 9º.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8, según el cual se hace que la composición contenga un pigmento inorgánico pulverizado.

10 10º.- Un método para la formación de composiciones adhesivas de tipo disolvente, que se pueden esparcir de un modo uniforme, estables, que tienen poco flujo plástico, elevada adhesión a las superficies lisas, y se pueden aplicar sin dificultad para
15 formar una superficie de tipo de pintura, uniforme, comprendiendo dicha composición un polímero dieno cauchoide con muchos enlaces tridimensionales en forma de partículas siendo dichas partículas de polímero insolubles en disolventes orgánicos y presentando una relación de hinchamiento, tal como se ha definido anteriormente,
20 comprendida entre 2 y 20 en disolventes orgánicos que originan el máximo hinchamiento de las mismas, un vehículo disolvente orgánico volátil en el que las mencionadas partículas de polímero se hinchan y se dispersan de modo uniforme y estable y en el que las citadas partículas de polímero presentan una relación de hinchamiento comprendida entre 2 y 20, tal como se ha definido anteriormente, y una resina adherente no-cauchoide compatible con dichas partículas de polímero y soluble en el citado vehículo disolvente orgánico, formándose dicha composición colocando las citadas partículas de polímero en dispersión de disolvente orgánico por un
25 proceso que consiste en transferir partículas de látex del citado polímero desde una dispersión acuosa del mismo a un vehículo disolvente orgánico volátil sin que las mencionadas partículas de látex se aglomeren formando una masa integral sólida, siendo las citadas partículas de látex de un grado elevado de enlace tridi-
30 mensional, insolubles en disolventes orgánicos, y con una relación

251679



de hinchamiento, tal como se ha definido anteriormente, comprendida entre 2 y 20 en disolventes orgánicos que originan el máximo hinchamiento de las mismas, estando la mencionada composición sustancialmente exenta de agentes emulsificantes de látex acuosolubles.

5
11^a.- Un método para la formación de composiciones adhesivas de tipo disolvente, que se pueden esparcir de un modo uniforme, estables, que tienen poco flujo plástico, elevada adhesión a las superficies lisas y se pueden aplicar sin dificultad para
10 formar una superficie de tipo de pintura, uniforme, comprendiendo dicha composición un polímero dieno cauchoide con muchos enlaces tridimensionales en forma de partículas, siendo dichas partículas de polímero insolubles en disolventes orgánicos y presentando una relación de hinchamiento, tal como se ha definido anteriormente, comprendida entre 2 y 20 en disolventes orgánicos
15 que originan el máximo hinchamiento de las mismas, una cantidad suficiente de vehículo disolvente orgánico volátil para fluidificar dicha composición, siendo dicho disolvente un disolvente en el que las mencionadas partículas de polímero se hinchan y se
20 dispersan de modo uniforme y estable, y una resina adherente no cauchoide compatible con las mencionadas partículas de polímero y soluble en dicho vehículo disolvente orgánico, formándose dicha composición colocando las mencionadas partículas de polímero en dispersión de disolvente orgánico por un procedimiento que consiste en transferir partículas de látex del citado polímero desde
25 una dispersión acuosa del mismo a un vehículo disolvente orgánico volátil sin que las mencionadas partículas de látex se aglomeren formando una masa integral sólida, siendo las citadas partículas de látex de un grado elevado de enlace tridimensional, insolubles
30 en disolventes orgánicos y con una relación de hinchamiento, tal



251979

como se ha definido anteriormente, comprendida entre 2 y 20 en disolventes orgánicos que originan el máximo hinchamiento de las mismas.

5 12º.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 8, 9, 10 u 11, según el cual el polímero dieno cauchoide de grado elevado de enlace tridimensional comprende un copolímero de butadieno y acrilonitrilo.

10 13º.- Un método para la formación de composiciones adhesivas de tipo disolvente, que se pueden esparcir de un modo uniforme, estables, viscosas, que tienen poco flujo plástico y son particularmente útiles como cemento para baldosas cerámicas, comprendiendo dichas composiciones un polímero dieno cauchoide con muchos enlaces tridimensionales en forma de partículas, siendo dichas -
15 partículas de polímero insolubles en disolventes orgánicos y presentando una relación de hinchamiento, tal como se ha definido anteriormente, comprendida entre 2 y 20 en disolventes, orgánicos que originan el máximo hinchamiento de las mismas, un vehículo disolvente orgánico volátil en el que dichas partículas de polímero se hinchan y se dispersan de modo uniforme y estable, una
20 resina adherente no-cauchoide compatible con las mencionadas partículas de polímero y soluble en dicho vehículo disolvente orgánico, y un pigmento inorgánico pulverizado, estando comprendidas las partes en peso de resina y pigmento entre aproximadamente 4 y 8 cada una por cada 3 partes en peso de polímero en la citada
25 composición, formándose dicha composición colocando las mencionadas partículas de polímero en dispersión de disolvente orgánico por un procedimiento que consiste en transferir partículas de látex del citado polímero desde una dispersión acuosa del mismo a un vehículo disolvente orgánico volátil sin que las mencionadas
30 partículas de látex se aglomeren formando una masa integral sóli-

251679



5 da, siendo las citadas partículas de látex de un grado elevado de enlace tridimensional, insolubles en disolventes orgánicos y con una relación de hinchamiento, tal como se ha definido anteriormente, comprendida entre 2 y 20 en disolventes orgánicos que originan el máximo hinchamiento de las mismas.

14º.- Un método de acuerdo con la reivindicación 13 en el que las partes en peso de resina y pigmento están cada una de ellas por lo menos en cantidad aproximadamente doble de las partes en peso de polímero en la citada composición.

10 15º.- Un método para la formación de composiciones adhesivas.

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

15 Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAR 1968

P.A.

Atento de Elizabete
Por Rodas