



PATENTE DE INVENCION

3255 18325518

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Perfeccionamientos en la construcción  
de dos materiales trabados entre sí."

---

*Solicitante:* BALM PAINTS LIMITED, entidad australiana, residente  
en Imperial Chemical House, Melbourne, Victoria G.2.,  
Australia.

=====

Este invento se refiere a la adherencia  
de polímeros y a fomentadores de adherencia, que au  
mentan la fuerza de trabazón de materiales polímeros  
con los soportes.

5. Es sabido que la fuerza de trabazón de



la intercara entre los materiales. Cuando uno ó los dos materiales son esencialmente no-polares, esta fuerza es débil, y entre ellos no se forma una trabazón útil. Sin embargo, si un material contiene grupos polares que puedan actuar conjugadamente con grupos polares complementarios de la superficie del otro material, se forma una trabazón relativamente enérgica que depende de la naturaleza de los grupos polares citados.

5.

10.

La adherencia entre, por ejemplo un material no polar y otro polar, puede aumentarse modificando químicamente el material no-polar, para introducir grupos polares en su estructura. Por ejemplo, se han injertado grupos polares adecuados en moléculas de caucho, para aumentar su adherencia a los cordones de material textil.

15.

Sin embargo, la presencia de estos grupos modificadores, que pueden constituir por ejemplo el 10 % en peso del material así modificado, no siempre es técnicamente deseable. Es sabido, por ejemplo, que la introducción de grupos polares, por ejemplo carboxilo, en la estructura de determinados polímeros, reduce su resistencia a la degradación por los agentes atmosféricos.

20.

25.

Se ha comprobado que la polaridad ofrecida por un polímero en una intercara con un segundo material, puede ajustarse, sin modificación química de la masa del polímero, añadiéndole una pequeña proporción de un fomentador de adherencia polímero, adecuado, siendo un componente de la molécula del fomentador de adherencia compatible con el polímero, y proporcionando otro componente grupos polares seleccionados para actuar conjugadamente a través de la intercara, con grupos polares complementarios del segundo ma



terial; consiguientemente pueden producirse trabazones adhesivas enérgicas entre dos materiales que, en ausencia solamente tendrían fuerzas de adherencia muy reducidas.

- De acuerdo con éste invento, se proporcionan actualmente dos materiales trabados entre sí, uno por lo menos de los cuales es polímero y contiene un fomentador de adherencia compatible, comprendiendo un nervio polímero a lo largo del cual se traba a intervalos frecuentes un gran número de componentes adhesivos y una multiplicidad de componentes compatibles con el material polímero en el que se incorporan; la trabazón adhesiva a través de la intercara entre los materiales, se produce por la interacción enérgica específica de grupos polares de los componentes adhesivos con grupos polares complementarios del otro material trabado.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Por interacción enérgica específica se indica que la energía de trabazón entre los pares de grupos polares de interacción, ha de ser por lo menos alrededor de la correspondiente a la energía de trabazón entre grupos nitrilo de acción conjugada con grupos nitrilo.
- 20.

La proporción ponderal de componentes adhesivos a componentes compatibles distribuidos a lo largo del nervio del fomentador de adherencia, ha de estar comprendida entre los límites de 0,25/1 a 1,5/1.

- 25.
  - 30.
- La molécula del fomentador de adherencia preferido puede contener por término medio una cantidad tan reducida como 10 grupos polares, pero, con preferencia, no menos de 50 preferentemente, la separación de los grupos polares a lo largo del nervio no excede por término medio de 20 enlaces covalentes, y más preferentemente, de 10.

325518 - 4 -



- El material polímero a modificar se mezcla con el fomentador de adherencia, opcionalmente en presencia de un líquido que solvata el polímero, de tal modo que los componentes compatibles del fomentador de adherencia se asocian íntimamente con el polímero. Para facilitar la mezcla, especialmente cuando ésta no contiene el líquido de solvatación, se aumenta la movilidad de la mezcla calentándola a una temperatura superior a la temperatura de transición a hielo del polímero. La concentración preferida de fomentador de adherencia en la mezcla es de 0,5 a 10 % en peso, sobre la base del peso de polímero sólido.
- 5.
- 10.

- Para asegurar la compatibilidad adecuada de los componentes compatibles con el polímero, se prefiere que sean componentes tipo cadena. La compatibilidad del componente con el polímero, depende de la polaridad del componente con respecto a la del polímero y su polaridad, a su vez, depende de la naturaleza de los enlaces de la verdadera cadena y de los átomos ó grupos a ella unidos.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



metilo, el componente compatible ha de ser también débilmente polar análogamente.

5. La primera exigencia es que la molécula del fomentador de adherencia en su totalidad, ha de ser compatible con el polímero. Esto se consigue proporcionando en el fomentador de adherencia, un número suficiente componentes compatibles para limitar la relación ponderal de componentes adhesivos a componentes compatibles, a un valor máximo de 1,5/1.
10. Por otra parte, si la molécula contiene una proporción demasiado elevada de componentes compatibles, los grupos polares quedaran estéricamente impedidos de interacción con otros grupos complementarios y, por tanto, se restringe la proporción máxima de componentes compatibles en la molécula por una relación ponderal mínima de componentes adhesivos a componentes compatibles de 0,25/1.
15. Cuando el polímero y el fomentador de adherencia se mezclan por caldeo y/o en presencia de un líquido solventante, las cadenas polímeras y los componentes compatibles se enmarañan a causa de su movilidad al azar. Se cree que al formar la trabazón entre los materiales, los grupos polares del fomentador de adherencia se alinean e interaccionan en la intercara, y al permitir que el polímero se solidifique por refrigeración y/o retirando el líquido de solvatación, el polímero y los componentes compatibles permanecen a la vez enmarañados y trabados entre sí.
20. Los componentes adhesivos contienen grupos polares que pueden entrar en interacción específica con grupos polares complementarios del material a trabar conjuntamente, y proporcionar de éste modo la energía precisa de
- 25.
- 30.

325518



trabazón.

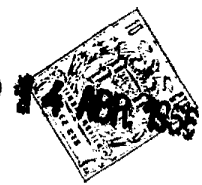
- Los grupos polares de los componentes adhesivos y los grupos complementarios polares, pueden ser grupos de naturaleza ácida ó básica; la trabazón entre el promotor de adherencia y el soporte, es el resultado de la reacción protolítica entre los dos grupos. Las denominaciones "grupos de naturaleza ácida" y "grupos de naturaleza básica" se definen como sigue: un grupo de naturaleza ácida es un tipo que tiene tendencia a perder un protón; un grupo de naturaleza básica es un tipo que tiene tendencia a captar un protón. La reacción protolítica entre los dos tipos de grupos dá origen a fuerzas específicas de asociación entre el fomentador de adherencia y el soporte.
- 5.
- 10.
15. En otra modalidad de este invento, aparecen interacciones análogas entre pares de cargas opuestas, ó sea, un dipolo, en un grupo polar, y un par de cargas opuestas, ó sea un dipolo, en el grupo polar complementario. Ambos dipolos pueden ser dipolos fijos ó, como variante,
20. un dipolo, con preferencia el del fomentador de adherencia, es un dipolo fijo y el otro dipolo, es un dipolo inducido.
25. Uno de los materiales a trabar, ha de ser polímero y contener un fomentador de adherencia. El otro material puede contener grupos polares complementarios para interacción con los del fomentador de adherencia. Los grupos complementarios pueden ser un componente inherente del otro material, en cuyo caso no necesita ser polímero; pero si el otro material carece de dichos grupos polares y es polímero, estos grupos polares complementarios pue-
- 30.



den proporcionarse también por incorporación de un fomentador de adherencia adecuado.

Así, los materiales polares inherentemente adecuados, pueden ser, por ejemplo:

5. Materiales inorgánicos, por ejemplo metales ferrosos y no-ferrosos, vidrio, cerámica, agregados naturales tales como cuarzo, feldespato y mármol;  
Substancias orgánicas, naturales, por ejemplo
10. lana, celulosa y sus modificaciones químicas; fibras sintéticas derivadas de poliésteres, condensados de nylon tipo 6 ó polímeros iónicos, por ejemplo sal de nylon 66; y/o fibras preparadas con estos materiales.
15. Los materiales polares adecuados están proporcionados por otros polímeros sintéticos y en especial los derivados de monómeros etilénicamente insaturados. Por ejemplo los polímeros moderadamente polares son los derivados de, como monómero mayor, ésteres de ácidos insaturados con alcoholes inferiores, por ejemplo ésteres de ácidos acrílicos, metacrílicos, etacrílicos ó itacónicos, ó alcohol metílico, etílico y butílico. Los ésteres superiores tales como octílico y laurílico proporcionan polímero menos polares. La polaridad de éstos se aumenta cuando se copolimerizan con monómeros que contengan grupos altamente polares, por ejemplo ácidos acrílicos, metacrílicos, itacónicos, maleicos, fumáricos y crotonicos. Se producen polímeros análogos moderadamente polares, partiendo de, como monómero superior, un éster ó éter de un alcohol inferior insaturado, por ejemplo alcohol vinílico. Los
- 20.
- 25.
- 30.



- ésteres pueden ser de ácido fluorhídrico y ácidos orgánicos inferiores, por ejemplo acético, cloroacético, propiónico y fórmico. Cuando se usan ácidos superiores, pueden ser un ácido dicarboxílico tal como el oxálico, dejándose el segundo grupo carboxílico libre ó dejándose libre una proporción, o esterificándose una proporción con alcohol inferior, por ejemplo alcohol metílico ó etílico. Los éteres insaturados pueden ser éteres sencillos de un alcohol inferiores de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo éteres metílico, etílico, propílico y butil-vinílico.
5. Los polímeros menos polares se obtienen de ésteres más elevados de ácidos ó alcoholes insaturados, por ejemplo metacrilato de laurilo, ó estearato de vinilo, ó de vinil bencenos.
10. Los polímeros más elevadamente polares, son los obtenidos por polimerización ó copolimerización de monómeros altamente polares tales como los ácidos insaturados antes mencionados ó sus derivados polares, tales como cloruros de ácidos, amidas ó metilolamidas.
15. Los polímeros cristalinos, ó parcialmente cristalinos, tales como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo, y polimetacrilonitrilo, proporcionan materiales adecuados para trabarse de acuerdo con este invento.
20. Si el segundo material es polímero y no polar ó sólo débilmente polar, el fomentador de adherencia añadido al mismo puede proporcionar grupos polares que sean complementarios para, ó interacciones con los grupos polares proporcionados por el fomentador de adherencia en el primer material, ó cuando la interacción energética especí-
- 25.
- 30.

3255 18



fica es una interacción dipolo-dipolo, el mismo fomentador de adherencia puede usarse en cada uno de los materiales.

En reacciones protolíticas enérgicas, la energía de trabazón es el resultado de la interacción específica

- 5. entre cargas separadas, fijas, una en cada grupo polar, y otra en el grupo polar complementario. En otra modalidad de éste invento, se desarrollan interacciones específicas similares entre un par de cargas opuestas, ó sea una dipolo en un grupo polar, y un par de cargas opuestas, ó sea una dipolo en el grupo polar complementario.

- 10. Cuando la reacción entre los dos materiales a trabar es protolítica, los tipos de grupos polares ácidos adecuados, incluyen  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SC_4H_9$ ,  $-PC_4H_2$  y  $-PC_3H_2$ . Los grupos básicos polares serán esencialmente del tipo encontrado en las bases orgánicas, por ejemplo, del tipo de nitrógeno base, serán generalmente de la estructura:



- 25. en la que  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser arilo, aralquilo, alcarilo, alquilo, cicloalquilo ó hidrógeno o, juntos, pueden formar una estructura anular que opcionalmente puede contener un hetero-átomo y opcionalmente puede estar saturada ó insaturada. Estos grupos básicos incluyen dimetil amino, diisopropil amino, dinexil amino, morfolino, piperidino, N-metilbencil amino y N-metil fenil amino. Otros tipos de grupos básicos son los que se presentan en bases de amonio cuaternario, guanidinas substituídas, dicianidamida substituída y piridina substituída.

30.

325518



Cuando la interacción entre el fomentador de adherencia y los grupos polares del material co-trabado es entre dipolos, los grupos dipolares adecuados incluyen nitrilo, sulfona, nitro-, carbonil, éter-oxígeno y ésteres

5. ó sales fosfato y sulfonato.

Son ejemplos de pares de grupos polares que muestran interacción específica;

	un grupo anhídrido con	un grupo amida
	" " " "	" " éster
	" " " "	" " anhídrido
10.	" " amida "	" " alcohol
	" " " "	" " éster
	" " carbonilo "	" " alcohol
	" " " "	" " éter
	" " nitrilo "	" " anhídrido
	" " " "	" " amida
	" " sulfona "	" " éter
	" " fosfato "	" " éster
	" " triclorosilano "	" " hidroxilo
	" " oxígeno ácido "	" " epóxido

15. Como antes se indicó, el dipolo complementario en un material puede inducirse por el dipolo del otro y, en éste caso, el material en el que el dipolo ha de inducirse ha de ser tal que contenga grupos altamente polarizables, tales como grupos aromáticos, en especial anillos bencénicos.

20. Cuando hay que inducir un dipolo, el dipolo inductor ha de ser especialmente enérgico tal como un ión par existente en una sal, por ejemplo un jabón metálico de ácido graso, ó un jabón metálico ó sal de amonio cuaternario de alcohol graso sulfonado ó fosfonado, ó un ión Zwitter.

25. A continuación figura una lista de pares representativos de grupos polares complementarios, dispuestos aproximadamente en orden creciente de energías de trabazón.

	nitrilo	nitrilo
	ácido carboxílico	éster carbonílico
	" "	nitrilo
30.	hidroxilo	éster carbonílico
	" "	éter



	ácido carboxílico	ácido carboxílico
	anhídrido	amida
	hidroxilo	hidroxilo
	amida	amida
	ácido carboxílico	"
	" "	amina
	fosfato ácido de alquilo	"
5.	ácido sulfónico	amida
	sulfato ácido de alquilo	"
	éster carbonílico	óxido (hidróxido)(no-)metá
	hidroxilo	"
	ácido sulfónico	"
	sulfato ácido de alquilo	"

- Sin embargo, no siempre se dá el caso de que en la interacción de un fomentador de adherencia con un material co-trabado, la fuerza de asociación resultante sea el total de las fuerzas de asociación desarrolladas por los grupos, separadamente. Los grupos más eficaces, desde el punto de vista de la energía de trabazón, son aquellos en los que, en la intercara, no están sometidos a la interferencia de grupos análogos y son orientables por reacción con grupos complementarios en el material co-trabado. Con
10. Siguientemente, los grupos polares en la molécula del fomentador de adherencia, en cuanto sea posible, han de estar separados en la estructura molecular, de tal modo que se evite la interferencia mútua.
- 15.
- 20.

Esto se consigue disponiendo a la vez los componentes adhesivos y los compatibles a intervalos frecuentes a lo largo de un "nervio" polímero. A condición de que ambos estén distribuidos a lo largo del nervio, no se impone limitación alguna con respecto a la disposición de los componentes adhesivos y de los componentes compatibles, unos con respecto a otros. Por ejemplo, los componentes adhesivos y los componentes compatibles, pueden estar acoplados, cada uno, en puntos separados del nervio, ó como variante los dos tipos de componente pueden acoplarse a un punto común

25.

30.



- en dicho nervio. La frecuencia de distribución de los com  
ponentes compatibles a lo largo del nervio, asegura que  
aunque el nervio "per sé" sea relativamente incompatible  
con el polímero, la reacción estérica entre los componen-  
tes compatibles al mismo acoplados, tiende a mantener di-  
cho nervio en una condición relativamente extendida de tal  
modo que la interferencia entre los grupos polares de los  
componentes adhesivos se reduce apreciablemente, y se fo-  
menta su libertad para orientarse.
- 5.
10. La separación adecuada de los componentes compa  
tibles a lo largo del nervio, dependerá de su longitud. Con  
preferencia, los componentes compatibles tienen una longi  
tud de cadena de, como mínimo, 4 y más preferiblemente 12  
enlaces co-valentes (6 equivalentes). Los componentes com  
patibles tipo cadena, no son, necesariamente, todos de la  
misma longitud. Cuando los componentes compatibles son re-  
lativamente cortos, por ejemplo de longitudes de cadena in  
feriores a 20 enlaces co-valentes (6 equivalentes), se pre  
fiere que existan uno ó dos componentes compatibles en cada  
molécula de fomentador de adherencia de longitud de cadena  
muy superior, por ejemplo 100 enlaces co-valentes (6 equiva-  
lentes, para que además de ampliar el nervio polímero, los  
elementos compatibles mejoren también el "acoplamiento" con  
el polímero.
- 15.
- 20.
25. En general, la separación de los componentes com  
patibles ha de ser del orden de su dimensión cuadrática me-  
dia y con preferencia de la mitad al doble de ésta dimen-  
sión. Por ejemplo, cuando los componentes compatibles son  
cadenas de hidrocarburos  $C_{12} - C_{15}$  y, por tanto, en un am-  
biente no-polar tienen una longitud extendida de 12 - 15 Å.
- 30.



- aproximadamente, tendrán dimensiones cuadráticas medias de alrededor de  $6 \overset{\circ}{\text{Å}}$  y por tanto se distribuirán a lo largo del nervio con una separación media de alrededor de 4 a 6 enlaces, ó sea, cuando el nervio está preparado por
5. polimerización de adición, la frecuencia de los componentes compatibles a lo largo de dicho nervio, será, por término medio de 1 x 2 ó 3 unidades de monómero formadoras del nervio. Cuando los componentes compatibles tienen por ejemplo un peso molecular de 1000, su longitud extendida
10. será de unos  $50 \overset{\circ}{\text{Å}}$  y su dimensión cuadrática media será de unos  $20 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ; Así pues, se distribuirán a lo largo del nervio con una separación media del alrededor de  $20 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , ó sea, cuando el nervio se prepare por polimerización de adición, a una separación media, de un componente compatible por 10
15. unidades monómeras.

Con objeto de proporcionar un número suficiente de componentes monómeros distribuidos a lo largo del nervio para conservarlo en condiciones de extensión, se prefiere que los componentes compatibles tengan un peso molecular medio de 1000 aproximadamente.

20. El componente adhesivo puede comprender no más de un grupo polar, ó sea, un grupo carboxilo ó amida directamente unido al nervio. Como variante el componente puede comprender otros átomos además del grupo polar, y éste puede acoplarse al medio indirectamente a través de uno ó
25. más de dichos otros átomos.

- Los componentes adhesivos y los compatibles son corrientemente entidades separadas, acopladas individualmente al nervio. Sin embargo, en algunos casos, el componente de fijación, puede ser un grupo polar que sirva para sujetar el componente compatible al nervio. Por ejemplo, el
30. componente compatible puede acoplarse al nervio por enla-



ces iónicos que proporcionen además un dipolo para la interacción específica a través de la intercara.

- La naturaleza del verdadero nervio, no es completamente taxativa; su función principal es proporcionar una estructura de soporte para los componentes compatibles y los adhesivos. El factor importante es que no contenga átomos ó tenga acoplados a él grupos ó substituyentes que, a pesar de la presencia de los componentes compatibles a lo largo del nervio, hagan que éste se encuentre en un estado aplastado ó estrechamente arrollado en el polímero a que se incorpora. El nervio puede por tanto llevar substitutivos distintos de los componentes compatibles y de los componentes adhesivos, a condición de que no entorpezcan estéricamente la función de dichos componentes compatibles ó adhesivos. La naturaleza de éstos substitutivos, depende de las unidades co-reactivas empleadas para constituir el nervio. Puede formarse por polimerización de adición, por condensación ó por reacciones de polimerización iónica.
- 5.
- 10.
- 15.

- Dado que el polímero a modificar es corrientemente orgánico, el nervio del fomentador de adherencia es, con preferencia, un polímero orgánico tipo cadena, aunque pueden usarse polímeros inorgánicos de éste tipo, si se modifican adecuadamente por grupos orgánicos acoplados a los mismos. Así, la cadena puede estar constituida por átomos de carbono solamente, ó por átomos de carbono enlazados con uno ó más hetero-átomos, en especial oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro; como variante puede estar constituida por una serie de pares alternados de grupos P-O, Ti-O ó B-O. El nervio puede ser lineal, ramificado ó degradado, a condición de que la molécula fomentadora de adheren-
- 20.
- 25.
- 30.



cia, en conjunto, permanezca compatible con el polímero, en la proporción en que se emplea.

Cuando el polímero es de naturaleza principalmente alifática, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliisobutileno y polibutadieno, a continuación figuran ejemplos de componentes adecuados, compatibles con dicho polímero:

5.

10.

15.

20.

Cadenas parafinicas largas, tal como se presentan en el ácido esteárico; auto poliésteres de ácidos grasos -OH tales como ácido 12-OH esteárico, ó los poliésteres que se encuentran en la cera carbauba; oligómeros de etileno, propileno, butileno, isopreno; poliésteres de di-ácidos con dioles, por ejemplo poliésteres de ácido sebácico con 1,12-dodecano diol, ó de ácido adípico con glicol neo-pentílico; oligómeros de ésteres de cadena larga de ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo ésteres de estearilo, laurilo, octilo, 2-etil hexilo y hexilo, de ácido acrílico ó metacrílico y oligómeros de ésteres vinílicos.

25.

30.

Cuando el polímero es principalmente de naturaleza aromática, por ejemplo polímeros de estireno, alfa metil estireno y vinyl tolueno ó copolímeros de los mismos, pueden usarse componentes compatibles similares, pero con preferencia serán por ejemplo:

oligómeros de vinyl tolueno, estireno y metil estireno; dodecil fenoles ó condensados de formaldehído de fenoles substituídos; poliésteres que contengan substituyentes aromáticos tales como los derivados de glicol etilénico y de anhídrido ftálico ó poliésteres aromáticos.

325518



Cuando el polímero es débilmente polar, los componentes compatibles adecuados son oligómeros de los polímeros correspondientes. Por polímero débilmente polar, se indica un polímero que contenga esencialmente, solo grupos

5. polares cuya interacción con grupos polares complementarios corresponde a una energía de trabazón inferior a la del grupo nitrilo en interacción con grupo nitrilo. Los polímeros típicos, débilmente polares son por tanto,

- (met)acrilatos de (poli)alquilo, cloruro de (poli)vinilo, acetato de (poli)vinilo,  
10. metacrilatos de (poli)hidroxi alquilo y ésteres (poli)acrílicos de éteres de glicol mono-alquílics.

Un nervio dotado a la vez de los componentes compatibles y el componente adhesivo que proporciona grupos

15. polares necesarios para las reacciones protolíticas con el material co-trabado, puede prepararse por copolimerización por adición de una mezcla de monómeros uno de los cuales contiene el componente compatible y otro contiene el componente adhesivo. Por ejemplo, un componente adhesivo que  
20. tenga un grupo terminal insaturado puede copolimerizarse con un monómero que contenga el compuesto adhesivo. Como variante, puede usarse un monómero que contenga a la vez componente adhesivo y componente compatible, por ejemplo itaconato mono-octadecílico, opcionalmente con un monómero  
25. exento de dicho componente adhesivo y componente compatible, por ejemplo estireno.

En otro método, los componentes compatibles y/o los componentes adhesivos pueden acoplarse después de formarse el nervio. Este acoplamiento puede llevarse a cabo

30. por una gran variedad de reacciones tales como:



	la reacción del grupo	carbonilo	con el grupo	hidroxilo
	"	anhidrido	"	"
	"	isocianato	"	"
	"	epóxido	"	"
	"	éster	"	"
	"	amida	"	"
	"	isocianato	"	carboxilo
5.	"	éster	"	"
	"	carboxilo	"	amina
	"	éster	"	"
	"	etilénicamente		
	"	insaturado	"	"
	"	isocianato	"	"
	"	anhidrido	"	"
	"	amida	"	"
	"	epóxido	"	"
	"	ácido	"	metilol
10.	"	hidroxilo	"	"
	"	amida	"	"

- Un método especialmente adecuado cuando el grupo polar del componente adhesivo es también tal que puede tomar parte en una reacción de condensación, tal como  $-COOH$ , consiste en formar un nervio polimero que tenga a él acoplados grupos polares en exceso de la proporción precisa para la reacción protolítica, y luego, por una reacción de condensación, acoplar componentes compatibles a una proporción de éstos grupos. Por ejemplo, un nervio polimero provisto de grupos carboxilo, puede obtenerse por polimerización de un ácido insaturado, tal como ácido metacrílico itacónico maléico, opcionalmente con otro monómero tal como un éster acrílico ó metacrílico ó un vinil-benceno, acoplándose en tal caso los componentes compatibles, mediante una reacción de una proporción de los grupos carbonilo con una amina alquímica elevada, por ejemplo una amina  $C_{18}$ , cuya cadena larga sea compatible con el polimero.
- 15.
- 20.
- 25.

Como variante, el nervio polimero puede contener grupos anhídrido de ácido, por ejemplo por copolimerización de anhídrido de ácido maléico ó itacónico, acoplándose los componentes compatibles haciendo reaccionar un al

30.



- cohool elevado, por ejemplo alcohol  $C_{18}$  con grupos anhídrido. Como otra variante, el componente compatible puede proporcionarse haciendo reaccionar con grupos del nervio, un oligómero de adición adecuado, compatible, que tenga un grupo terminal reactivo. Por ejemplo un polímero de metacrilato de polilaurilo epoxi- ó amina-terminado.
- 5.

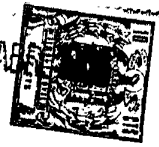
- Por otra parte, los grupos polares necesarios para la reacción protolítica, pueden acoplarse a un nervio polímero que lleva los componentes compatibles tipo cadena. Por ejemplo el estireno copolimerizado en el nervio, puede sulfonarse para proporcionar un fomentador de adherencia que contenga grupos sulfónicos, siendo el componente adhesivo el anillo aromático sulfonado del estireno.
- 10.
- 15.

- Va descritos anteriormente los fomentadores típicos de adherencia que contienen componentes adhesivos que proporcionan grupos de naturaleza ácida ó básica, y los métodos para su producción, es evidente que consideraciones generales análogas se aplican a fomentadores de adherencia en los que el grupo polar es un dipolo.
- 20.

- Por ejemplo, un monómero compatible con un grupo terminal insaturado tal como metacrilato de estearilo, puede copolimerizarse con un monómero que contenga un grupo polar tal como metacrilato de glicidilo, para proporcionar un nervio con, a la vez, los componentes compatibles y los grupos precisos para la interacción polar.
- 25.

- Otro método consiste en emplear como co-monó
- 30.

325518



- merc, uno que contenga un grupo susceptible de reaccionar con otro compuesto para introducir bien los componentes adhesivos ó los componentes compatibles deseados, en el fomentador de adherencia. Por ejemplo, la acrilamida y el acrilato de glicidilo pueden copolimerizarse; los grupos epóxido del acrilato se hacen reaccionar a continuación con aminas grasas secundarias de longitud de cadena  $C_{16}$  a  $C_{18}$  para proporcionar cadenas pendientes compatibles; los grupos amida de la acrilamida, constituyen los componentes adhesivos polares.

5. Como variante, los componentes compatibles y adhesivos, pueden introducirse de éste modo. Por ejemplo, el estireno y el anhídrido maléico pueden copolimerizarse para obtener un nervio polimérico cuyos grupos anhídrido pueden reducirse luego con una amina grasa secundaria de longitud de cadena  $C_{16}$  a  $C_{18}$  para proporcionar a la vez los componentes compatibles y los adhesivos; en éste caso, los grupos carboxilo se forman por abertura del anillo anhídrido.

10. A condición de que el nervio sea susceptible de acomodar un número suficiente de componentes compatibles y de componentes adhesivos, el fomentador de adherencia puede prepararse partiendo de la condensación de polímeros iónicos, por ejemplo, productos de condensación de ácidos policarboxílicos y polioles; ácido policarboxílicos con poliaminas; condensados de caprolactam del tipo nylon 6; amidas poliéster; poliuretanos incluyendo los productos de reacción de poliisocianatos con polioles; poliéteres, poliésteres; resinas epóxido; poliamidas, poliureas; polisulfuros; polisulfonas; y polioximetilenos.



Todavía es posible obtener otro nervio adecuado partiendo de polímeros iónicos, tal como sal de nylon 66.

Los componentes compatibles y los adhesivos, pueden acoplarse al nervio por métodos análogos a los anteriormente descritos.

5.

Seleccionando adjuntos adecuados, el nervio puede obtenerse por procedimientos de condensación que proporcionan los componentes compatibles y los componentes adhesivos, del fomentador de adherencia, al mismo tiempo. Por ejemplo, el mono-linoleato de glicerol, reaccionado con el anhídrido trimelítico, producirá un fomentador de adherencia dotado de un nervio lineal de condensación que contendrá componentes adhesivos p<sub>clares</sub> (carboxilo) y componentes compatibles C<sub>13</sub>.

10.

15.

A la temperatura de trabazón, por lo menos uno de los materiales se hallará en estado fluido ó semi-fluido. Por ejemplo, cuando un polímero es sólido a la temperatura ambiente, por ejemplo un polvo polímero de meldeo, el fomentador de adherencia y el polímero pueden mezclarse en seco y luego someterse a extrusión

20.

ó moldearse a temperatura más elevada, en contacto con el material de co-trabazón, en las que el polímero sea fluido. Si ambos materiales son polímeros, uno de ambos pueden mezclarse previamente con fomentador de adherencia;

25.

colocarse los polímeros tratados, en contacto, y llevarse a cabo la trabazón a una temperatura superior a la de transición al vidrio de uno por lo menos de los dos materiales.

30.

En otra modalidad de éste invento, un polímero se disuelve en un disolvente adecuado al que se añe-



- de también el fomentador de adherencia, y luego se aplica al material co-trabado, por cepillado, rociado, inmersión, mediante rodillos ó medios similares. La trabazón se realiza al separarse el disolvente de la solución de polímero, para dejar una película sólida. La solución de polímero puede contener materiales adicionales, por ejemplo pigmentos y plastificadores. Puede ser un esmalte, laca, compuesto de cierre ú otra forma de revestimiento superficial. El revestimiento puede curarse a continuación por tratamiento térmico.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes son ponderales.

- El Ejemplo 1 aclara la preparación de un nervio polímero que contiene componentes tipo cadena scl-vatados, y del que se preparan dos tipos de fomentadores de adherencia, en los Ejemplos 2 y 3.

EJEMPLO 1 -

- Se calentaron 1000 partes de una solución al 20 % de sólidos en acetato anhidro de 2-etoxi-etilo, de un copolímero estireno/anhidrido maléico (relación molar 1:1) y peso molecular 10,000 - 20,000, con 260 partes de una amina grasa secundaria de longitud de cadena C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, durante 2 horas a 110 °.

EJEMPLO 2 -

- Se trataron 126 g del producto del Ejemplo 1, en una vasija de reacción, con amoníaco anhidro, a 110°C. La ganancia en peso de la masa líquida después del tratamiento durante 150 minutos, era de 6,6 g. El contenido de la vasija se enfrió a la temperatura ambiente, y se añadió metanol suficiente para precipitar todo el fo



mentador de adherencia. El producto sólido se separó por filtración y se secó a 50° C.

EJEMPLO 3 -

5. Se calentaron 126 partes del producto del Ejemplo 1, sometidos a reflujo durante 3 horas, a 120° C, con 0,9 parte de agua. A la mezcla se le añadió a continuación 15,7 partes de dietanolamina y se continuó el reflujo a 110° C durante otras 3 horas. Al enfriar a la temperatura ambiente, el fomentador de adherencia se precipitó con metanol, se separó por filtración a 50° C.

Los Ejemplos 4 y 5 se refieren al empleo de los fomentadores de adherencia preparados en los Ejemplos 2 y 3, como fomentadores de adherencia en la traba-  
ción de caucho a nylon.

15. EJEMPLO 4 -

Los componentes siguientes se mezclaron en un mezclador Bambury (Marca Comercial Registrada) que funcio-  
naba a 77 rpm., con agua de circulación a 71,1° C.

	Caucho G.R.S.	100 partes
20.	Fomentador de adherencia.	60 "
	Negro de carbón	500 "
	Petróleo suavizador del caucho	50 "
	Acido esteárico	15 "

La masa se mezcló luego en un molino frío, con 50 partes de óxido de zinc y 20 partes de azufre.

25. Se acopló una placa de nylon 6 al fondo de una cavidad de molde que luego se cargó con la composición de caucho anterior, y se curó durante 30 minutos a 149° C.

30. El caucho curado acusaba una adherencia notablemente mejorada para el nylon 6, con respecto a una muestra análoga de control, en la que se había omitido el

3255 18 4 APR



fomentador de adherencia.

EJEMPLO 5 -

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, substituyendo el fomentador de adherencia del Ejemplo 2, por el del Ejemplo 3. Nuevamente, se demostró la mejor adherencia comunicada por el fomentador de adherencia.

10. El Ejemplo 6 indica la preparación de un nervio polimero que contenía componentes scivatados tipo cadena, de los cuales se prepararon los fomentadores de adherencia en el Ejemplo 7 y 8

EJEMPLO 6 -

	Acido polihidroxi esteárico (pese molecular 900 aproximadamente)	750 partes
15.	Hidrocarburo aromático/alifático (límites de ebullición 155-195° C)	600 "
	Metacrilato de glicidilo	150 "
	Hidroquinona	1 "
	Dimetilamina terciaria de ácidos grasos de coco	2 "

20. La mezcla anterior se calentó con agitación, a reflujo, y se conservó en reflujo hasta que el contenido de ácido libre del compuesto descendió a menos de 1,0 g de KCE/g.

Se cargó un recipiente de reacción con 475 partes de hidrocarburos (como anteriormente) y durante un período de 5 horas, se introdujo en el recipiente la mezcla siguiente, a ritmo uniforme:

25.	Solución compuesta (como antes se indica)	625 partes
	Metacrilato de glicidilo	250 "
	Azodiisobutironitrilo	10 "

30. En todo éste periodo, la temperatura se conservó a 85-90°C. Se realizaron ulteriores adiciones de azodiisobutironitrilo, después de 5, 7, 9 y 11 horas de caldeo siendo cada adición de 2 partes. Se continuó cal



deand durante 1 hora más para proporcionar un tiempo total de reacción de 12 horas.

La solución de polímero resultante, se redujo a 10 % de sólidos totales, con una mezcla en partes iguales de tolueno y acetato de 2-etoxi-etilo.

EJEMPLO 7 -

Durante 6 horas se calentaron a 50° C con 3,5 partes de dietilamina, 100 partes de la solución polímera del Ejemplo 6. El fomentador de adherencia se precipitó por adición de metanol a la solución enfriada, se separó por filtración y se secó a 50° C.

EJEMPLO 8 -

Durante 3 horas se hicieron reaccionar a 110° C, 100 partes de la solución polímera del Ejemplo 6, con 5,5 partes de dietilamina. El fomentador de adherencia se precipitó de la solución enfriada, por la adición de metanol, se separó por filtración y se secó a 50° C.

Los Ejemplos 9 y 10 muestran el uso de los fomentadores de adherencia preparados en los Ejemplos 7 y 8, en la trabazón de caucho E.P.D.M., nylon.

EJEMPLO 9 -

Caucho de terpolímero etileno-propileno	1000 partes
Negro de carbón	1200 "
Aceite de petróleo, aromático 48%	500 "
Acido esteárico	10 "
Fomentador de adherencia (Ejemplo 7)	60 "

Los componentes anteriores se mezclaron en un mezclador Banburi que funcionaba a 77 r.p.m., y con agua de circulación a 71° C.

La masa se mezcló luego en un molino frío, con lo siguiente:

Cxido de zinc. 50 partes



Acelerador mercaptobenzotiazol	15 partes
Acelerador monosulfuro de tetrametil tiuram	7,5 "
Tetrasulfuro de dipentametilen tiuram	20 "
Azufre	20 "

5. La composición de caucho resultante se ensayó para la adición al nylon 6 como en el Ejemplo 4, utilizando un ciclo de curado de 20 minutos a 160° C.

10. El caucho curado acusa una adherencia notablemente mejorada para el nylon 6 con respecto a una muestra análoga de control en la que se ha omitido el fomentador de adherencia.

EJEMPLO 10 -

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9, substituyendo el fomentador de adherencia del Ejemplo 7 por el del Ejemplo 8.

15. Nuevamente se demostró la adherencia mejorada comunicada por el fomentador de adherencia.

El Ejemplo 11 es un nuevo Ejemplo de un material polimero que se convierte en tres fomentadores de adhesión distintos en el Ejemplo 11.

20. Durante 3 horas se hicieron reaccionar a 95°C. 148 partes de anhídrido ftálico con 144 partes de alcohol n-nonílico en un recipiente de reacción provisto de condensador de reflujo. Al producto se le añadieron 362 partes de glicol dibutílico, la temperatura ascendió a 25. 150° C y se hizo pasar óxido de propileno al interior de la mezcla hasta que el contenido de ácido libre descendió por debajo de 6 mg de KOH por g.

30. A 350 partes del producto anterior se añadieron 1000 partes de una solución, con un 20 % en total de sólidos, en acetato de 2-etoxi-etilo, de un copolímero de

3255 1814



estireno-anhídrido maleico (relación molar 1:1 y peso molecular 10.000-20.000). Los materiales se hicieron reaccionar entre sí en un recipiente, dotado de un condensador de reflujo, a 120°C durante 3 horas.

5. EJEMPLO 12 -

En un recipiente provisto de condensador de reflujo, se hicieron reaccionar tres porciones separadas del producto del Ejemplo 11 (135 partes), con los componentes siguientes, en las condiciones indicadas, para dar soluciones de tres fomentadores de adherencia.

10.

Número.	Componente añadido.	Tiempo de reacción.	Temperatura de reacción.
A	6 partes de hidróxido sódico	2 horas	110°C.
15. B	15 partes de dietenolamina	3 horas	110°C.
C	15 partes de dietilamina	2 horas	110°C.

20.

Los Ejemplos 13 y 14 aclaran el empleo de los tres fomentadores de adherencia preparados en el Ejemplo 12, en soluciones polímeras típicas para el revestimiento de superficies.

EJEMPLO 13 -

Por agitación mecánica, se incorporaron en una mezcla uniforme los materiales siguientes:

25.

Solución de metacrilato de polimetilo;	
40 % de sólidos	21,89 partes
Ftalato de butil bencilo	3,76 "
Acetato de 2-etoxi-etilo	20,41 "
Metil etil cetona	23,85 "
Tolueno	23,85 "
Fomentador de adherencia A del Ejemplo 12.	2,50 "

30.

La mezcla se ajustó con tolueno a una viscosidad adecuada para el rociado, con un total de sólidos de 16 % aproximadamente.



ximadamente.

5. Con este barniz se rociaron planchas de acero desengrasadas y se obtuvo una película de 0,002" de espesor después de curada. La mitad de las planchas se curaron por secado al aire a la temperatura ambiente y dejándose envejecer durante una semana, las planchas restantes se curaron térmicamente sometiéndolas durante 20 minutos, en una estufa, a 93,3°C.

10. Se prepararon planchas análogas partiendo de mezclas en las que el fomentador de adherencia A, se substituyó por los fomentadores de adherencia B y C respectivamente, junto con una mezcla de control que no contenía fomentador de adherencia.

15. En todos los casos, la película que tenía fomentador de adherencia, acusaba una adherencia al acero superior a la de la película de control de metacrilato de polimetilo.

EJEMPLO 14 -

20. Por agitación mecánica, se incorporaron en una mezcla uniforme los materiales siguientes:

Polvo de copolímero de cloruro de vinilo	100 partes
Metil isobutil cetona	500 "
Tolueno	200 "
Fomentador de adherencia A del Ejemplo 12	10 "

25. La mezcla después de prepararse, era adecuada para la aplicación por rociado.

30. El ensayo sobre planchas de acero desengrasadas se realizó como en el Ejemplo 13, preparándose planchas, también, para tratarse con fomentador de adherencia A, B y C respectivamente, junto con una mezcla de control sin fomentador de adherencia.



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del in  
vento, así como la manera de realizarlo en la práctica,

debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle  
en cuanto no alteren su principio fundamental; también se  
hace constar que el invento se refiere a una solicitud de  
patente presentada en Australia, nº 57635/65 de 14 de abril  
de 1965, accgiéndose por lo tanto, a los beneficios que con  
ceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que  
10. constituye la esencia del referido invento y por lo que se  
solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:  
"PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE DOS MATERIALES  
TRABADOS ENTRE SI"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Perfeccionamientos en la construcción de  
dos materiales trabados entre sí, caracterizado porque uno  
de ellos, por lo menos, es polímero, y contiene un fomenta  
dor de adherencia compatible, que comprende un "nervio" po  
límico a lo largo del cual se acoplan a intervalos frecuen  
20. tes, una multiplicidad de componentes adhesivos, y una mul  
tiplicidad de componentes compatibles con el material polí  
mero en el que están incorporados; la proporción ponderal  
de componentes adhesivos con respecto a los componentes com  
patibles, está comprendida entre los límites de 0,25/1 a  
25. 1,5/1; la trabazón adhesiva a través de la intercara entre  
los materiales se produce por la energética interacción espe  
cífica de grupos polares de los componentes adhesivos con  
grupos polares complementarios del otro material trabado.

30. 2.- Perfeccionamientos, según la reivindica-  
ción 1, en los que el fomentador de adherencia contiene por



lo menos 10 y con preferencia no menos de 50 grupos polares; la separación de éstos a lo largo del nervio fomentador de adherencia, por término medio no excede de 20 enlaces covalentes y, con preferencia no es superior a 10 enlaces covalentes.

5.

3.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1 ó 2, en los que la interacción entre grupos polares del fomentador de adherencia y grupos complementarios del material trabado con él, es una reacción protolítica.

10.

4.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1 ó 2, en los que la interacción entre grupos polares del fomentador de adherencia y grupos complementarios del material trabado, es una interacción dipolo-dipolo.

15.

5.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los componentes compatibles son componentes tipo cadena con una longitud mínima de ésta de 4 y con preferencia 12 enlaces covalentes (ó equivalentes) y con un peso molecular medio no superior a 1000.

20.

6.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que uno de los materiales trabados que contiene un fomentador de adherencia es una película sólida constituida por una solución de un polímero en un disolvente.

25.

7.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 6, en los que la solución del polímero en el disolvente es una capa superficial.

30.

8.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la concentración del fomentador de adherencia es por lo menos de 0,5 a

32551814 ABR 1900



10 % en peso del polímero en el que está incorporado.

9.- "Perfeccionamientos en la construcción de dos materiales trabados entre sí"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

5.

Esta memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 ABR. 1900  
BALM PAINTS LIMITED,

J. GÓMEZ ACEDO Y MODEI  
p. p. Firmados A. GARCIA BRAVO