

P-32.647

Case N° 4026
British Appln.
N° 31916/65



329329

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
formulada el 21 de Julio de 1.966 con el núm. 329.329

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DUNLOP RUBBER COMPANY LIMITED, entidad británica, es-
tablecida en 1, Albany Street, Londres, Inglaterra, por:
"UN METODO PARA LA FABRICACION DE UNA COMPOSICION ADHESIVA"

Este invento se refiere a composiciones adhesivas y parti-
cularmente a composiciones adhesivas que comprenden polímeros --
plastificados de cloruro de vinilo y de poliisocianatos orgáni-
cos.

5 De acuerdo con el presente invento, una composición adhesi-
va comprende un polímero plastificado de cloruro de vinilo, un po-
liisocianato orgánico y un anhídrido de ácido alifático.

También de acuerdo con el presente invento, un método para
la fabricación de una composición adhesiva comprende mezclar en-
10 tre si un polímero plastificado de cloruro de vinilo, un poliiso



cianato orgánico y un anhídrido de ácido alifático.

5 El anhídrido de ácido alifático puede estar presente en una cantidad de 1 a 5 partes y preferiblemente de 2 a 3 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo. El anhídrido de ácido alifático puede ser el anhídrido de un ácido monovalente o de un ácido divalente, y preferiblemente el ácido contiene de 6 a 20 átomos de carbono en la cadena molecular. Anhídridos particularmente apropiados son los de -- ácidos que contienen de 9 a 17 átomos de carbono en la cadena molecular, por ejemplo anhídrido cáprico, anhídrido laúrico y - anhídrido esteárico. El anhídrido de ácido alifático es mezcla do preferiblemente con el polímero plastificado de cloruro de vinilo antes de mezclar el polímero plastificado con el poliisocianato orgánico.

15 El polímero plastificado de cloruro de vinilo comprende un homopolímero de cloruro de vinilo o un copolímero de cloruro de vinilo con otro monómero de vinilo tal como acetato de - vinilo o cloruro de vinilideno, y un plastificante. El plastificante puede ser uno cualquiera de los plastificantes convencionales para el policloruro de vinilo, como por ejemplo ftalato de dibutilo, ftalato de dinonilo y fosfato de trixililo. Se pueden utilizar también plastificantes epóxidos. La cantidad - de plastificante no es crítica y puede variar dentro de un amplio margen, por ejemplo entre 10 partes y 150 partes y preferiblemente entre 50 partes y 120 partes en peso del plastifi--
20 cante por 100 partes del polímero de cloruro de vinilo.

25 El polímero de cloruro de vinilo deberá tener preferiblemente un valor K (el valor K es una medida del peso molecular y se obtiene directamente a partir de la medición de viscosidad relativa a 25°C) entre 50 y 80, y preferiblemente entre
30



55 y 75.

El poliisocianato orgánico que es mezclado con el polímero plastificado de cloruro de vinilo puede ser un poliisocianato aromático o un poliisocianato alifático o cicloalifático. -
5 Usualmente, se utilizará un diisocianato y ejemplos de compuestos apropiados son el diisocianato de hexametileno, diisocianato de difenil metano, diisocianato de dicitclo-hexil metano y -
diisocianato de tolueno. La cantidad del poliisocianato puede ser desde 1 parte a 50 partes y preferiblemente desde 2 partes
10 a 10 partes en peso por cada 100 partes del polímero de cloruro de vinilo.

Las composiciones adhesivas del presente invento pueden ser almacenadas durante varios días sin degradación sustancial de la composición. Hasta ahora ha sido una desventaja de las -
15 composiciones adhesivas consistentes en policloruro de vinilo y un poliisocianato orgánico, el hecho de que habían de ser --
utilizadas bastante pronto después de haber incorporado el poliisocianato, ya que si se dejase reposar la composición resultaría difícil de extender y se reduciría la propiedad adhesiva.
20 Por esto, la práctica consistía en preparar la composición inmediatamente antes de la utilización, y esto daba como resultado un proceso no continuo. Las composiciones del presente invento, por otra parte, pueden ser almacenadas durante 3 días -
o más sin una degradación seria y así son apropiadas para su -
25 utilización en procesos continuos.

Las composiciones adhesivas son particularmente apropiadas para unir materiales textiles tales como láminas, telas tejidas y telas no tejidas. Pueden ser unidas, utilizando las composiciones adhesivas, tanto fibras textiles sintéticas como fi
30 bras naturales, y ejemplos de la utilización de las composicio



5 nes se presentan en la fabricación de correas de transmisión
mecánica en las que se desea unir un refuerzo de fibras texti
les sintéticas al material de cubierta o cubrición, y en la -
producción de alfombras por una técnica de flocado electrostá
tico. En la producción de alfombras, una superficie de una ca
pa de base de tela tejida o no tejida o fieltro puede ser re-
cubierta con la composición adhesiva y la superficie de la ca
pa adhesiva resultante puede ser flocada. Entonces la composi
ción adhesiva puede ser curada para fijar firmemente en su po
sición al flocado.

10 El curado de la composición adhesiva se puede efectuar
calentando la composición a una temperatura elevada, a saber
de aproximadamente 100°C, seguido por un nuevo calentamiento
desde 150°C a 200°C, preferiblemente a aproximadamente 170°C.
15 Este calentamiento causa la fusión de la composición y dá como
resultado una fuerte unión adhesiva las fibras naturales y --
sintéticas.

El invento es ilustrado por los siguientes ejemplos, en
los que todas las "Partes" son partes en peso.

20 Ejemplo I.- Se preparó una composición polímera (compo
sición A) de acuerdo con la siguiente formulación.

	<u>Composición A</u>	<u>Partes</u>
x	Policloruro de vinilo	2.000
	Ftalato de dinonilo	1.840
25	Aceite de soja epoxidado (Abrac A)	40
	Estabilizador líquido de bario-cadmio- zinc (Mark KCB)	40
	xx Dispersión de anhídrido esteárico	30

x El policloruro de vinilo era una resina plastificada --
que tenía un valor K de 65, disponible bajo el nombre regis--
30 trado Corvic P 65/54.



xx La dispersión de anhídrido esteárico era una dispersión de 60 partes de anhídrido esteárico en 40 partes de ftalato de dinonilo.

5 El policloruro de vinilo, el aceite de soja epoxidado, el estabilizador y 1.200 partes del ftalato de dinonilo fueron mezclados inicialmente en un molino de rodillos triple -- para dar una pasta viscosa. Los otros ingredientes fueron entonces agitados y la mezcla fue molida de nuevo.

10 Se prepararon 5 composiciones, A1 a A5, mezclando la -- composición A con una forma cruda o bruta del diisocianato de 4,4'-difenilmetano. En cada caso, la cantidad de composición A utilizada contenía 100 partes del policloruro de vinilo y -- las cantidades del diisocianato fueron de 0 partes, 1 parte, 2 partes, 5 partes y 10 partes, respectivamente. Para prepa--
15 rar cada una de la composiciones A1 a A5, el diisocianato fué añadido a la composición A y fue agitado en la composición en un bote de 1/4 de litro. El bote fue cerrado entonces y la -- composición fué agitada en rodillos mezcladores durante 15 minutos.

20 Después de mezclar, se retiró una pequeña cantidad de -- cada composición y fue almacenada en un recipiente cerrado durante 3 días a la temperatura ambiente, después de cuyo tiempo la composición fue examinada en cuanto a la formación de pieles superficiales. Los resultados están mostrados en la tabla
25 I siguiente.

x El resto de cada composición se utilizó para efectuar -- ensayos de adhesión con el Nylon 66 a intervalos en un periodo de 3 días, siendo agitada la composición a fondo antes de la utilización para evitar la formación de pieles superficiales, y los resultados están mostrados en la tabla I siguiente.
30



El ensayo de adhesión se efectuó de la siguiente manera. Monofilamentos de Nylon 66 fueron reunidos bajo ligera tensión en un bastidor rectangular. Los monofilamentos fueron dispuestos en relación paralela con una separación de 13 mm. entre monofilamentos adyacentes. Un molde provisto de ranuras para acomodar los monofilamentos fue colocado en el bastidor transversalmente a 90° a, los filamentos de manera que una longitud de 13 mm. de cada monofilamento fué encerrada dentro de la cavidad del molde. Los monofilamentos dentro de la cavidad del molde fueron limpiados por frote con tetracloruro de carbono para separar la contaminación superficial debida a la manipulación y despues se produjo un recubrimiento de la composición adhesiva sobre cada monofilamento por aplicación con brocha. El bastidor fue colocado en una estufa de aire circulante a una temperatura de 100°C durante 10 minutos, después de cuyo tiempo fué transferido a una placa caliente. La cavidad del molde fue llenada con la composición A (una composición que no contenía un diisocianato). El calor del molde fué suficiente para curar la composición en los rebordes y evitar así el derrame de la composición a través de las ranuras del molde. El molde fue cerrado y después calentado a 170°C durante 20 minutos para fundir la composición de plastisol. El molde fue entonces enfriado y la composición fundida con los monofilamentos embebidos en ella fue retirada. Los monofilamentos fueron cortados en un reborde de la composición fundida para proporcionar la pieza de ensayo, que estaba en la forma de un bloque de la composición fundida que tenia los monofilamentos embebidos en ella y que se extendían hacia fuera desde un lado de la misma.

La pieza de ensayo fue dejada reposar a la temperatura



ambiente durante un día y después los monofilamentos fueron -
sometidos a un ensayo de estirado total utilizando una veloci-
dad de separación del gancho de 250 mm. por minuto.

5 Los resultados de los ensayos están mostrados en la ta-
bla I siguiente. En esta tabla y en las subsiguientes tablas,
"tiempo" representa el tiempo en días durante el que la compo-
sición fue agitada antes de la utilización, y "formación de -
pieles" indica el estado de la composición después de almace-
nada durante 3 días.

10

TABLA I

	<u>Composición</u>	<u>Tiempo (días)</u>	<u>Adhesión (kgm)</u>	<u>Formación de - pieles</u>
15	A1	0	0,9	Ninguna
		1	1,0	
		2	0,4	
		3	0,2	
	A2	0	4,6	Ninguna
20		1	4,2	
		2	3,1	
		3	2,4	
	A3	0	4,7	Ninguna
		1	4,7	
25		2	4,3	
		3	5,7	
	A4	0	6,2	Pieles blancas y dispersables
		1	5,8	
		2	5,5	
30		3	5,3	



TABLE I continuación

<u>Composición</u>	<u>Tiempo (días)</u>	<u>Adhesión (kgm)</u>	<u>Formación de - pieles</u>
A5	0	5,9	Pieles blandas y dispersables
	1	5,8	
	2	5,7	
	3	5,7	

Se repitió la anterior serie de experimentos utilizando una composición diferente, la composición B, en lugar de la composición A. La composición B fué preparada de la misma manera que la composición A excepto que se excluyó la adición de 80 partes de una dispersión de 60 partes de anhídrido esteárico en 40 partes de ftalato de dinonilo. Los resultados están mostrados en la tabla I A:

TABLA I A

<u>Composición</u>	<u>Tiempo (días)</u>	<u>Adhesión (kgm)</u>	<u>Formación de - pieles</u>
B1	0	0,9	Ninguna
	1	0,9	
	2	0,8	
	3	0,8	
B2	0	3,7	Ninguna
	1	1,3	
	2	1,1	
	3	1,1	
B3	0	5,0	Ninguna
	1	1,4	



TABLA I A continuación

<u>Composición</u>	<u>Tiempo (días)</u>	<u>Adhesión (kgm)</u>	<u>Formación de -- pieles</u>	
5	2	1,2		
	3	1,0		
	B4	0	5,9	Pieles ligeras y dispersables
	1	3,1		
10	2	1,8		
	3	1,1		
	B5	0	6,3	Pieles sólidas y gruesas
	1	5,0		
	2	4,9		
15	3	3,9		

15

Los resultados de las tablas I y I A muestran que una composición adhesiva que comprende un policloruro de vinilo - plastificado y un diisocianato orgánico se degrada rápidamente al reposar, mientras que una composición similar que contiene anhídrido esteárico no se degrada.

20

Ejemplo II.- Cuatro composiciones polímeras, C1 a C4, - fueron preparadas tal como se describe en el ejemplo I de --- acuerdo con las siguientes formulaciones:

	<u>Partes</u>			
	<u>C1</u>	<u>C2</u>	<u>C3</u>	<u>C4</u>
25				
Policloruro de vinilo (Corvic P 65/54)	100	100	100	100
Fosfato de trixililo	92	92	92	92
Aceite de soja epoxidado (Abrac A)	4	4	4	4
Estabilizador	3	3	3	3
30				
x Dispersión de anhídrido esteárico	0	0	4	4



	<u>Partes</u>			
	<u>C1</u>	<u>C2</u>	<u>C3</u>	<u>C4</u>
Diisocianato de 4,4'-difenil metano	0	10	0	10

5 x Una dispersión de 60 partes de anhídrido esteárico en -
40 partes de ftalato de dinonilo.

Cada composición fue ensayada tal como se describe en -
el ejemplo I y los resultados están mostrados en la tabla II:

TABLA II

10

<u>Composición</u>	<u>Tiempo (días)</u>	<u>Adhesión (kgm)</u>	<u>Formación de - pieles</u>
C1	0	1,1	Ninguna
	1	1,0	
	2	1,2	
	3	1,1	
C2	0	3,6	Pieles sólidas y gruesas
	1	3,5	
	2	3,2	
	3	3,0	
C3	0	1,3	Ninguna
	1	1,2	
	2	1,1	
	3	1,1	
C4	0	4,2	Pieles blandas y gruesas
	1	4,2	
	2	3,6	
	3	3,6	

30

Estos resultados muestran que la composición adhesiva -



5 C4 que contenía anhídrido esteárico tenía una vida satisfacto-
 ria en recipiente mientras que la composición adhesiva C2 que
 no contenía anhídrido esteárico se degradó de manera relativa-
 mente rápida. Los resultados muestran también la adhesión au-
 mentada obtenida añadiendo un diisocianato al policloruro de -
 vinilo plastificado.

Ejemplo III:- Se prepararon 2 composiciones polímeras,
 D1 y D2, tal como se describe en el ejemplo I de acuerdo con
 las formulaciones siguientes:

	<u>Partes</u>	
	<u>D1</u>	<u>D2</u>
Policloruro de vinilo (Corvic P 65/54)	100	100
Ftalato de dinonilo	92	92
Aceite de soja epoxidado (Abrac A)	2	2
15 Estabilizador líquido de bario-cadmio-zinc (Mark KCB)	2	2
x Dispersión de anhídrido laúrico	0	4
Diisocianato de difenil metano	5	5

20 x La dispersión de anhídrido laúrico era una dispersión -
 de 60 partes de anhídrido laúrico en 40 partes de ftalato de
 dinonilo.

Cada composición fué ensayada tal como se describe en -
 el ejemplo I y los resultados están dados en la tabla III.

25 TABLA III

<u>Composición</u>	<u>Tiempo (días)</u>	<u>Adhesión (kgm)</u>	<u>Formación de - pieles</u>
D1	0	5,7	Sin pieles, --
	3	2,2	muy viscosa, - inextensible.

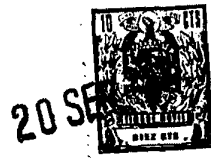


TABLA III continuación

<u>Composición</u>	<u>Tiempo (días)</u>	<u>Adhesión (kgm)</u>	<u>Formación de - pieles</u>
D2	0	4,4	Sin pieles, baja viscosidad extendible.
5	3	3,1	

Ejemplo IV.- Dos composiciones polímeras E1 y E2 fueron preparadas tal como se describe en el ejemplo I de acuerdo con las formulaciones siguientes:

	<u>Partes</u>	
	<u>E1</u>	<u>E2</u>
Policloruro de vinilo (Corvic P 65/54)	100	100
Ftalato de dinonilo	92	92
Aceite de soja epoxidado (Abrac A)	2	2
15 Estabilizador líquido de bario-cadmio-zinc (Mark KGB)	2	2
Anhídrido cáprico	0	2,4
Diisocianato de difenil metano	5	5

20 Cada composición fue ensayada tal como se describe en el ejemplo I y los resultados están dados en la tabla IV.

TABLA IV

<u>Composición</u>	<u>Tiempo (días)</u>	<u>Adhesión (kgm)</u>	<u>Formación de - pieles</u>
E1	0	6,6	Extremadamente viscosa no extensible
	3	2,9	
E2	0	6,0	Baja viscosidad, extendible
	3	3,1	

30 Los resultados de las tablas III y IV muestran la venta



josa vida en recipiente de las composiciones del presente in
vento, D2 y E2, sobre composiciones similares D1 y E1 que no
contienen un anhídrido de ácido alifático.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada
en Gran Bretaña con fecha 27 de Julio de 1965 bajo el número
31.916/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10

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

15 1.- Un método para la fabricación de una composición -
adhesiva, que comprende mezclar entre si un polímero plasti-
ficado de cloruro de vinilo, un poliisocianato orgánico y un
anhídrido de ácido alifático.

20 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el
cual la cantidad de anhídrido de ácido alifático es desde 1
parte hasta 5 partes en peso por 100 partes en peso del poli-
mero de cloruro de vinilo.

25 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el
cual la cantidad de anhídrido de ácido alifático es desde 2
partes hasta 3 partes en peso por 100 partes en peso del po-
límico de cloruro de vinilo.

4.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las rei-
vindicaciones precedentes, en el cual el ácido alifático es
monovalente.

30 5.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las rei-
vindicaciones precedentes, en el cual el ácido alifático con



tiene desde 6 hasta 20 átomos de carbono en la cadena molecular.

5 6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el ácido alifático contiene desde 9 hasta 17 átomos de carbono en la cadena molecular.

7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el cual el anhídrido de ácido alifático es anhídrido cáprico.

8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el cual el anhídrido de ácido alifático es anhídrido láurico.

10 9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el cual el anhídrido de ácido alifático es anhídrido esteárico.

15 10.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las -- reivindicaciones precedentes, en la cual el polímero de cloruro de vinilo tiene un valor K (como se define en la memoria), desde 50 hasta 80.

11.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual el valor K es desde 55 hasta 75.

20 12.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las -- reivindicaciones precedentes, en el cual la cantidad de plastificante es desde 10 partes hasta 150 partes en peso por -- 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo.

25 13.- Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual la cantidad de plastificante es desde 50 partes a -- 120 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de -- cloruro de vinilo.

14.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las -- reivindicaciones precedentes, en la cual el plastificante es ftalato de dinonilo.

30 15.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las --



reivindicaciones 1 a 13, en el cual el plastificante es fosfato de trixililo.

5 16.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las --
reivindicaciones precedentes, en el cual la cantidad de poliisocianato orgánico es desde 1 parte hasta 30 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo.

10 17.- Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual la cantidad de poliisocianato orgánico es desde 2 partes hasta 10 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo.

13.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las --
reivindicaciones precedentes, en el cual el poliisocianato orgánico es un diisocianato.

15 19.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las --
reivindicaciones precedentes, en el cual el poliisocianato orgánico es un poliisocianato aromático.

20.- Un método de acuerdo con la reivindicación 19, en el cual el poliisocianato aromático es diisocianato de difenil metano.

20 21.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el anhídrido de ácido alifático es mezclado con el polímero plastificado de cloruro de vinilo antes de que el polímero plastificado de cloruro de vinilo sea mezclado con el poliisocianato orgánico.

25 22.- Un método de unir materiales textiles, que comprende emplear una composición adhesiva hecha por el método de uno cualquiera de los puntos 1 a 21.

30 23.- Un método de fabricar correas de transmisión mecánica, que comprende unir un refuerzo de fibras textiles sintéticas a un material de cubierta empleando una composición

30 MAY. 1957



adhesiva hecha por el método de uno cualquiera de los puntos
1 a 21.

5 24.- Un método de fabricar una alfombra, que comprende
recubrir una superficie de una capa de base de tela tejida o
no tejida o fieltro con una composición adhesiva hecha por
el método de cualquiera de los puntos 1 a 21, y flocar el re-
cubrimiento.

10 25.- Un método de acuerdo con el punto 24, en el cual
la composición adhesiva es curada después de que haya sido -
flocada.

26.- Un método de curar una composición adhesiva de --
acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 y
24, que comprende calentar inicialmente la composición a ---
100°C y calentar después la composición a de 150°C a 200°C.

15 27.- Un método de acuerdo con la reivindicación 26, en
el cual el nuevo calentamiento es a una temperatura de 170°C.

28.- Un método para la fabricación de una composición
adhesiva.

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

La presente Memoria consta de dieciseis hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

30 MAY. 1957

Alberto de Euzkadi
Per Euzkadi

MLG.