

358 000

P.-39.382

6304-SF



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1.144 East Market Street, Akron, Ohio, -
Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION DE MATERIA -
ADHESIVA" (Clase Internacional C09j)

POOR
QUALITY

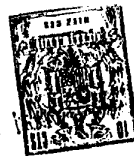


La presente invención se relaciona con un método para producir un adhesivo mejorado y con dicho adhesivo. Más particularmente, la presente invención se relaciona con un adhesivo para adherir materiales de goma de poliuretano, poliuretanos curados y poliuretanos que están solo parcialmente curados, ya sea entre sí o a otros sustratos tales como tela, y otras gomas y polímeros.

En la producción de artículos laminados tales como recipientes para líquidos, cubiertas sólidas que tienen cubos o adaptadores metálicos, y otros laminados surtidos que utilizan poliuretanos juntamente con otro poliuretano u otros metales o telas, se ha experimentado dificultades para obtener una buena adhesión.

Una de las finalidades de la presente invención es proveer un nuevo adhesivo que tiene buena pegajosidad o resistencia cohesiva, en estado no curado, y un método para utilizar dicho adhesivo que reduce la preparación superficial que se necesita para obtener una adhesión o laminación satisfactorias.

De acuerdo con la presente invención, se obtiene un adhesivo o cemento mejorado, formando una solución solvente de prepolímero de poliuretano y un cloruro de polivinilideno, y se puede usar entonces esta solución para adherir un poliuretano, un prepolímero de poliuretano o poliuretano parcialmente curado, entre sí o a otros sustratos apropiados, limpiando el sustrato con un solvente apropiado para eliminar cualquier grasa, luego aplicando por cepillado, con pincel, por recubrimiento, inmersión u otro método de aplicación, una capa de la solución de poliuretano y cloruro de polivinilideno a las superficies



que deben ser adheridas y disponiéndolos en contacto hasta que el adhesivo tuvo tiempo de fraguar y curar. Por lo general, el prepolímero de poliuretano estará presente a razón de aproximadamente 50 a 125 partes en peso y el cloruro de polivinilideno estará presente a razón de aproximadamente 5 a 25 partes en peso por cada 100 partes de solvente. Representativos de los muchos solventes que se pueden utilizar son los hidrocarburos aromáticos y cicloalifáticos, los cetonas, los éteres líquidos, nitroparafinas y otros solventes resinosos normalmente utilizados en la producción de pinturas.

De los numerosos prepolímeros de poliuretano que se pueden utilizar, son representativos aquellos a los cuales se forma haciendo reaccionar un material que contiene hidrógeno reactivo que tiene un peso molecular que es de preferencia aproximadamente 300 a 6000, para formar un producto de reacción que contiene aproximadamente 0,5 a 10 y de preferencia 3 a 6% en peso de grupos NCO libre. Cuando así sea conveniente, se puede utilizar una pequeña cantidad de agentes formadores de ligaduras cruzadas, siempre que el prepolímero resultante tenga NCO libre,

Se ilustra mejor la naturaleza de la presente invención en los siguientes ejemplos en los cuales las partes son en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

Se forma un prepolímero mediante la reacción de 6 moles de toluen di-isocianato con 2 moles de adipato de etileno propileno 80/20 de un peso molecular de aproximadamente 2000 a 3000, y 1 mol de adipato de 1,4-butano



121
diol de un peso molecular de aproximadamente 2000 a 3000. -

Se retoma este prepolímero en metil etil cetona para ajustar a una viscosidad deseada de aplicación.

5 Se disuelve también el curativo, que es metil--
len bis-ortocloranilina, en metil etil cetona por razones
de manipulación a la temperatura ambiente y de viscosi--
dad.

10 Se combina 100 partes del prepolímero en solu--
ción, con 10 partes del curativo en solución, y se apli--
ca a tela de nylon. Se deja reaccionar la muestra así --
preparada a fin de proveer una construcción de ensayo de
una tela recubierta con poliuretano curado. De la tela -
recubierta con poliuretano curado se corta tiras para en--
sayo de adhesión de 2,54 cm de anchura y 20,3 cm de lon--
15 gitud, y se las limpia con metil etil cetona antes de re--
cubrir las con el cemento. Se prepara una cantidad de ce--
mentos adhesivos con la solución de prepolímero de poli--
uretano descrita más arriba, mezclando 100 partes del pre--
polímero con diversas cantidades de cloruro de polivini--
20 lideno. Se ajusta más todavía las soluciones con MEC has--
ta una consistencia apropiada para aplicación, indicando
MEC la metil etil cetona; se agrega entonces la solución
de curativo, es decir metil--
25 len bis-ortocloranilina, en una
relación de 10 partes de curativo por cada 100 partes de
prepolímero en cada cemento adhesivo. Se aplica un recu--
brimiento de cada adhesivo experimental a las tiras de --
ensayo. Se preparan muestras para ensayo de la adhesión -
por desprendimiento, uniendo tiras, similarmente recubier--
tas, de acuerdo con la Tabla 1. Se desprenden por tracción
30 los laminados de muestra a razón de 5,08 cm/min aproxima--



damente a 23,9 y 71,1°C, siendo 180° el ángulo de tracción. En la Tabla 1 se indica los resultados de estos ensayos de tracción o adhesión.

TABLA 1

	Cloruro de polivi nilideno en el ad hesivo, partes	Cantidad a pincel	Tiempo hr	Temperatura de curación C°	Adhesión Kg/cm
5	5	2	1	23,9	0,894
	10	2	1	23,9	1,43
	25	2	1	23,9	1,79
10	50	2	1	23,9	1,97
	5	2	3	104	15,2
	10	2	3	104	15,2
	25	2	3	104	15,2
	50	2	3	104	12,5
15	50	1	3	104	11,6
	5	2	3	104	10,7 + (1)
	10	2	3	104	10,7 + (1)
	25	2	3	104	10,7 + (1)
	25	1	3	104	9,82 (1)

(1) Resistencia de adhesión determinada a 71,1°C.

EJEMPLO 2

En la misma manera que en el Ejemplo 1, se prepara una serie de muestras de ensayo utilizando diversas partes de cloruro de polivinilideno. Se aplica una sola capa de adhesivo a pincel. Se dejan reposar las muestras durante 1 hr a la temperatura ambiente (23,9°C) antes de la laminación. Se curan entonces las muestras, así laminadas, a la temperatura ambiente (23,9°C) durante el tiempo indicado en la Tabla 2.

30

TABLA 2.



Cloruro de polivinilideno en el cemento, partes.	Adhesión, kg/cm		
	3 días	6 días	11 días
20	3,75	7,68	
25	4,29	6,08	12,5
35	3,22	7,87	
50	2,68	4,65	8,05

EJEMPLO 3

Se lleva a cabo esta serie de experimentos para determinar la vida de pegajosidad útil o tiempo abierto del cemento. Como tiempo abierto debe entenderse aquí el tiempo durante el cual el cemento ha permanecido expuesto a la atmósfera, como en el caso de condiciones de uso. El cemento utilizado comprende 125 partes de metil etil acetona, 100 partes de poliuretano preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, y 25 partes de cloruro de polivinilideno. En la Tabla 3 se muestra la adhesión curada y adhesión pegajosa en muestras preparadas de acuerdo con el método del Ejemplo 1, usando el cemento después de haber estado expuesto durante el tiempo abierto que se indica.

TABLA 3

Tiempo abierto, min	Pegajoso	Adhesión, kg/cm	
		21 hr a 23,9°C	3 hr a 104°C
15	0,536	2,50	
30	0,626	2,68	8,05
45	0,626	2,86	8,05
60	0,626	2,68	
75	0,626	2,68	
90	0,893	2,86	7,50
120	0,893	2,68	6,44
150	0,893	2,68	

EJEMPLO 4



Se prepara un cemento utilizando el prepolímero de poliuretano del Ejemplo 1 y un curativo intermedio que contiene 1 parte en peso de mecaptobenzotiazol por cada 100 partes de poliéster además de la metilen bis-orto-cloranilina. Se formula este cemento mezclando 100 partes del poliuretano, 25 partes de cloruro de polivinilideno y 125 partes de metil etil cetona.

La Tabla 4 muestra el tiempo abierto para este cemento y la adhesión sobre laminados que han sido preparados de acuerdo con el método del Ejemplo 1 para el tiempo de curación indicado a 23,9°C.

Tabla 4

Tiempo abierto, min	Adhesión kg/cm para tiempo de curación en hr (1)					
	Pegajoso	19	43	72	96	
15	15	0,358	2,86	3,58	5,00	7,15
	30	0,358	2,86	4,29	6,25	
	45	0,893	3,40	4,82	6,08	7,15
	70	0,893	3,58	5,00	6,25	
	90	0,893	3,04	3,75	5,00	6,25

(1) Curado a la temperatura ambiente.

Por consiguiente, este cemento tiene buena pegajosidad para construcción, suficiente tiempo abierto para construir en los artículos deseados, excelente adhesión y buenas propiedades de manipulación.

EJEMPLO 5

Se mezcla el poliuretano (100 partes) del Ejemplo 1 y 10 partes de cloruro de polivinilideno para formar una mezcla a la cual se usa para formar un espécimen de ensayo del punto de fragilidad Scott (método ASTM D-746). Además, se produce dos otras mezclas usando 100 partes de

POOR QUALITY



poliuretano del Ejemplo 1 y 25 y 50 partes, respectiva--
 mente, del cloruro de polivinilideno, y se las emplea pa--
 ra formar especímenes para ensayo del punto de fragilidad
 Scott. Cada una de estas mezclas tiene un punto de fragi-
 lidad Scott de -75°C.

5

EJEMPLO 6

A una tela cuadrada de nylon tejido, del tipo
 3602-N, se le aplica dos recubrimientos con pincel de un
 cemento, y se adhiere entonces la tela a otra tela cua-
 drada de nylon tejido del mismo tipo. Después de dejar -
 que el cemento se seque durante aproximadamente 1 hr, se
 prensa entre sí las dos piezas de nylon y los resultados
 de acción para el tiempo de curación indicado figuran en
 la Tabla 5. Se forma el cemento mezclando 25 partes de -
 cloruro de polivinilideno con 100 partes de un poliéster
 uretano disuelto en suficiente cantidad de metil etil -
 cetona para permitir que la mezcla sea aplicada a pincel.

10

15

TABLA 5

<u>Condiciones de curación</u>		<u>Adhesión a la temperatura am-</u>
<u>Hr</u>	<u>Temperatura °C</u>	<u>biente, kg/cm.</u>
16	23,9	4,82
48	23,9	7,68
3	104	8,05

20

Se prepara los poliuretanos, que son útiles en
 la presente invención, haciendo reaccionar un poli-iso--
 cianato orgánico con un material que contiene hidrógeno
 reactivo, de un peso molecular de aproximadamente 300 a -
 5000, y de preferencia un peso molecular de aproximadamen-
 te 2000 a 30000, para formar un prepolímero que tiene apro-
 ximadamente 0,5 a 10% de contenido de NCO libre, en peso.

25

30

**POOR
 QUALITY**



De las clases de materiales que contienen hidrógeno reactivo son representativos los poliéster polioles, poliéteres polioles y polioles hidrocarbonados.

5 Poliéster polioles representativos son los formados haciendo reaccionar un ácido policarboxílico o su anhídrido, por ejemplo ácido adípico o ácido azeláico, con un poliol tal como el glicol etilénico, propilénico o butilénico.

10 De los numerosos poliéteres polioles son representativos aquellos a los cuales se forma condensando un óxido de alquileo de aproximadamente 2 a 6 átomos de carbono con un monómero cogenérico tal como los glicoles, trimetilol propano, pentaeritritol o los hexoles. Mientros representativos específicos son los éter polioles polipropilénicos de 2, 3, 4, 5 ó 6 hidroxilos y éter polioles polibutilénicos de 2, 3, 4, 5 ó 6 hidroxilos.

15 De los numerosos poli-isocianatos orgánicos que se pueden utilizar, son representativos aquellos tales como toluen di-isocianato, toluidina di-isocianato, metilen bis-(fenil isocianato) y otros tales como los descritos en la patente norteamericana nº 2.764.565.

20 Aunque los ejemplos han servido para ilustrar la presente invención con prepolímeros, se puede usar otros métodos de fabricación de poliuretano tal como el método en un solo paso. Por ejemplo, se puede mezclar un éter glicol polipropilénico o éter glicol o triol politetrametilénico, simultáneamente con el cloruro de polivinilideno, el poli-isocianato orgánico y el productos de ligaduras cruzadas, es decir una diamina orgánica, glicol o poliol monómero en un solvente apropiado, y se puede usar esta mezcla --



como adhesivo. En una manera similar, se puede usar un poliol hidrocarbonado, tal como un polibutadieno poliol, poli-isopreno diol o poliestireno butadieno poliol, en vez del poliéster o poliéter poliol.

5 La mezcla de reacción de poliuretano puede con-
tener también catalizadores tales como los compuestos or-
gánicos de estanio o aminas terciarias. En realidad, se -
puede agregar el curativo, un formador de ligaduras cru-
zadas y, si así fuera conveniente, un catalizador, en una
10 cantidad suficiente para reaccionar esencialmente con la
totalidad de los grupos NCO libre cuando no resulte per-
judicial una pérdida en la resistencia a la tracción. --
Normalmente se usa suficiente cantidad de formador de li-
gaduras cruzadas para reaccionar con aproximadamente 99 -
15 a 90% de los grupos NCO libre, aunque en algunos casos,
en que son tolerables menores tracciones, se podrá tole-
rar un 1 a 5% de exceso de formador de ligaduras cruzadas,
especialmente cuando está presente un catalizador tal co-
mo mercaptobenzotiazol.

20 Formadores de ligaduras cruzadas representati-
vos son las diaminas tales como las alifáticas, cicloali-
fáticas o aromáticas, o los polioles monómeros, los gli-
coles de 2 a 20 átomos de carbono, los trioles y tetro--
les de 3 a 20 átomos de carbono y compuestos hidroxilados
25 superiores.

 Por lo tanto, la presente invención suministra
una nueva composición que tiene mejores puntos de fragi-
lidad Scott y que son útiles como adhesivos para metales,
telas, poliuretano y otras resinas. Esta composición con-
30 tiene aproximadamente 5 a 50% en peso de cloruro de po--



2

5 livinilideno, que sea de preferencia soluble en metil etil
cetona en una medida de 5 a 35 partes por cada 100 partes
a 23,9°C y un poliuretano, y se hace reaccionar entonces
de preferencia la mezcla para estabilizar el poliuretano.
Por lo general se obtiene los mejores resultados como ad-
hesivo cuando se disuelve cada 100 partes de la composi-
ción en 5 a 100 partes de un solvente para el cloruro de
polivinilideno.

10 Aunque se han descrito ciertas formas represen-
tativas de realización y ciertos detalles para ilustrar
la presente invención, resultará evidente para los enten-
didos en esta materia que es posible introducir en ella
diversos cambios y modificaciones sin apartarse del prin-
cipio o alcance de la invención.

15 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América, con fecha 2 de Oc-
tubre de 1.967, Nº 671.982, se acoge a los beneficios del
Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-
trial.

20

- N O T A -

25

30 Los puntos de invención, propia y nueva, que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de -

28-10-68



Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un método de preparar una composición de -
materia adhesiva que tiene un punto de fragilidad Scott -
mejorado de acuerdo con el Método ASTM D-746, que compren
de mezclar cloruro de polivinilideno y un poliuretano --
que se forma por reacción de un compuesto que contiene -
hidrógeno reactivo y suficiente poli-isocianato orgánico
para proporcionar por lo menos aproximadamente 0,5 a 10%
10 en peso de isocianato libre, y haciendo reaccionar dicho
poliuretano y dicho cloruro de polivinilideno para obte-
ner una composición estable.

15 2.- Un método según la reivindicación 1, en el
que la composición obtenida contiene aproximadamente 5 a
50% en peso de cloruro de polivinilideno por cada 100 par-
tes del poliuretano.

20 3.- Un método según la reivindicación 2, en el
que se disuelven cada 100 partes de la mezcla de cloruro
de polivinilideno y poliuretano en aproximadamente 5 a -
100 partes de un solvente para el cloruro de polivinilide-
no.

25 4.- Un método según la reivindicación 1, en el
que la composición obtenida manifiesta una resistencia -
de pegajosidad que es por lo menos 0,358 kg/cm.

5.- Un método de preparar una composición de -
materia adhesiva.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, y para los fines que se han especificado.



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

Madrid, 2 1968

[Handwritten signature]

28-10-68/RTA.-

- 13 -

**POOR
QUALITY**