

IV.

C. X20879 - Bragole.

370964

377064



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C-09
SUBCLASE I

377064

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

a favor de

U S M CORPORATION - de nacionalidad norteamericana -
con domicilio en 140 Federal Street, BOSTON (Mass, EE.
UU.),

por :

"Procedimiento adhesivo para lograr uniones fuertes en
superficies poco adhesivas".

-----:oOo:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a



Este invento se refiere a un procedimiento de adherencia para formar uniones fuertes en superficies poco adherentes.

5 Los materiales plásticos de polialquileno, en particular polietileno y polipropileno, poseen muchas características ventajosas, entre ellas inercia a la mayoría de las sustancias químicas y los disolventes a temperatura ordinaria, resistencia eléctrica, tenacidad y flexibilidad. En virtud de estas y otras propiedades, se ha deseado emplear
10 tales materiales en numerosos casos en los que se requiere unirlos entre sí o con otras superficies.

Estos materiales presentan una superficie cerosa, a veces similar a la parafina, es decir, tienen escasa tensión superficial crítica de humectación, lo que dificulta
15 la adherencia mediante los agentes adhesivos o de recubrimiento empleados comunmente. En muchas circunstancias, por ejemplo, cuando se utiliza chapa flexible de polietileno o se lamina polietileno en chapas flexibles, se pueden emplear adhesivos licuados muy calientes, que se funden e integran con la superficie de polietileno, para unir la su-
20 perficie. Sin embargo, en muchos otros casos, la rigidez de los materiales que han de combinarse, o los contornos especiales, u otros factores, impiden el uso de esos sistemas adhesivos licuados muy calientes.

25 Se conocen tratamientos superficiales previos, como el llameado y la oxidación eléctrica, que hacen más humectables las superficies de polietileno o polipropileno, y aumentan la adhesión a dichas superficies de tintas de imprimir





y de adhesivos sensibles a la presión.

Sin embargo, humedecer las superficies de polietileno o polipropileno no es suficiente para que se formen uniones adhesivas estructurales muy firmes. En particular
5 parece que tales tratamientos previos dejan una capa limitante débil, incapaz de resistir esfuerzos grandes o continuados.

Un objeto del presente invento es la provisión de un procedimiento para obtener uniones adhesivas fuertes a
10 baja energía, por ejemplo, superficies de polietileno o polipropileno, por métodos que no implican fusión de tales superficies.

Para ello, y de acuerdo con una característica del presente invento, un material resinoso de polímero de baja
15 tensión superficial de humectación se somete a radiación ultravioleta en presencia de un fotosensibilizador, y se une con un adhesivo que comprende un elastómero y una resina reactiva de tipo aldehído, para formar una junta fuerte estructuralmente.

20 Los materiales que se tratan según el método del presente invento son substratos de baja tensión superficial de humectación, que por esta cualidad son difíciles de humectar y de unir con adhesivos. Se consideran materiales de poca energía superficial los que tienen una tensión superficial crítica de humectación de 35 dinas/cm o menos,
25 determinada midiendo ángulos de contacto. (Véase "Contact Angle, Wettability and Adhesives, pág. 20, nº 43 de "Advances in Chemistry Series", publicado en 1964 por la Sociedad



Americana de Química). Se incluyen en la categoría poli-
etileno, polipropileno, copolímeros de etileno y propile-
no, solos o con escasa proporción de un dieno no conjuga-
do, por ejemplo, el terpolímero comercial EPDM, que com-
5 prende aproximadamente un 64 % de etileno, un 34 % de pro-
pileno y un 2 % de 1,4-hexadieno; y polímeros que contie-
nen fluor, como fluoruro de polivinilo y fluoruro de poli-
vinilideno. Los polímeros para tratamiento por el presen-
te método tienen que contener al menos algún hidrógeno so-
10 bre una cadena de carbono en una unidad repetida de la ca-
dena polimérica.

La primera fase del método es el tratamiento de la
superficie del material por radiación ultravioleta. La ra-
diación ultravioleta bombardea la superficie del plástico
15 con fotones, que excitan las moléculas y dan origen a cam-
bios químicos y electrónicos en las moléculas superficia-
les. Se ha comprobado que la radiación ultravioleta a una
longitud de onda de 2000 a 3500 Å para 1000 J/m², y mejor
para 10.000 a 60.000 J/m², provoca en la superficie un cam-
20 bio tal que puede formarse una unión fuerte estructuralmen-
te en la superficie mediante un adhesivo de resina de elas-
tómoro-aldehído. También se ha visto que un depósito de
un fotosensibilizador como una cetona, acetonafteno, o
ciertos hidrocarburos clorados o bromados, aumenta la efi-
25 cacia de la radiación ultravioleta, lo que permite utilizar
periodos de radiación más cortos. Las cetonas útiles com-
prenden benzofenona, acetofenona, benzoina-2-acetonafteno,
etc. Los hidrocarburos clorados o bromados útiles compren-



den bromuro de trimetileno, bromoformo, bromo-
benceno, tricloroetileno, percloroetileno, hexa-
cloro-ciclo-pentadieno, cloroformo y tetracloruro de carbono. Es-
tos fotosensibilizantes son fotorreductores, y bajo la ac-
5 ción de la radiación pueden tomar un hidrógeno de un átomo de carbono de una cadena sin romper ésta. Se cree que la radiación forma un hidroperóxido y produce también insaturación en la superficie del material polimérico, y que el hidroperóxido se transforma en hidróxido. También re-
10 sulta que al menos algunos de los fotosensibilizantes, como benzofenona y acetofenona, se pueden injertar en la superficie bajo la acción de la radiación ultravioleta, para dotar una superficie con grupos activos.

Las composiciones eficaces para unir tales super-
15 ficies radiadas en el método del presente invento comprenderán una resina reactiva de tipo aldehído y un elastómero. Estos materiales se aplican regularmente a la superficie disueltos en un disolvente orgánico volátil, pero también se pueden aplicar de otros modos, por ejemplo, en
20 forma de película delgada de la mezcla. Las resinas de tipo aldehído preferidas se obtienen por condensación de fenoles alquil- o arilsustituídos con aldehídos en medio alcalino, y con un exceso de aldehído sobre la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con el fenol.
25 En general, se puede combinar poco más de una hasta dos moles de aldehído por cada mol de fenol sustituido. El aldehído empleado usualmente para obtener esta resina es formaldehído, pero pueden servir otros. El fenol puede



ser fenol sustituido de alquilo inferior como paraterbutilfenol o parateramilfenol, o un fenol sustituido, así por ejemplo, parafenilfenol.

5 El condensado de resina de fenol-formaldehido se hace reaccionar luego con preferencia con un óxido de metal, por ejemplo, óxido de magnesio o plomo. Esta reacción puede efectuarse en solución en un disolvente orgánico, añadiendo a la solución un exceso del óxido metálico sobre la cantidad que se combine con la resina, y retirando este exceso, con preferencia físicamente, como por
10 filtración o decantación. El producto de la reacción del óxido metálico y la resina conserva su solubilidad en disolventes orgánicos volátiles, pero se hace virtualmente infusible, es decir, no se funde, aún calentando a temperaturas
15 suficientes para iniciar su descomposición.

El componente elastómero del adhesivo puede ser un material natural o sintético, por ejemplo, caucho natural, policloropreno, o cauchos de copolímeros de butadieno-acrilonitrilo o de butadieno-estireno. El material elastómero
20 y el resinoso reaccionantes se combinan en cantidades tales que haya al menos alrededor de 5 % hasta 100 % o más en peso de la resina, referido al del elastómero.

Aunque la formación del componente reactivo de resina y su combinación con óxido de metal se han descrito
25 separadamente de la asociación de la resina con el elastómero, se pueden obtener resultados casi equivalentes combinando el producto de condensación de fenol-aldehido con el elastómero antes de la reacción con el óxido de metal.



El adhesivo se suele aplicar a la superficie de polietileno u otra que haya de unirse, disuelto en un disolvente orgánico volátil. Se pueden usar una variedad de disolventes orgánicos. Se prefieren usar mezclas de disolventes que contengan al menos aproximadamente un 5 %, y mejor no más de un 15 %, en volumen, de líquidos disolventes orgánicos aromáticos, aunque estos límites no son muy rigurosos. Además del disolvente aromático, sirven otros usuales de éster o cetona, como acetato de etilo, metiletilcetona y similares. También es posible ampliar los disolventes aromáticos y de cetonas empleando un hidrocarburo, como nafta de petróleo, ciclohexano o hexano. El químico experto sabe componer sin dificultad mezclas disolventes.

La unión se consigue aplicando la composición adhesiva a la superficie irradiada, dejando evaporar el disolvente orgánico para dar a la superficie una consistencia sólida pegajosa, y adosando la superficie cubierta de adhesivo a otra que interese unir; esta operación se puede facilitar con calor. Alternativamente, la superficie revestida de adhesivo se puede secar y reactivar con calor, o aplicando más disolvente a la superficie seca del adhesivo, antes de comprimir el adhesivo contra la superficie a que haya de unirse.

Como ya se ha dicho, la radiación forma hidroperóxido, produce insaturación en la superficie del substrato, y, al menos en algunos casos, hace que se injerte el fotosensibilizador en las moléculas de la superficie del subs-



trato que interesa unir. Se supone que grupos OH, fenólicos o de los grupos metilol de la resina, pueden reaccionar con grupos hidroxilo de la superficie del sustrato, o con grupos del residuo de fotosensibilizador injertado, para producir una combinación química en la superficie, y también para reforzar la del sustrato. Este refuerzo por reacción química y por reticulación, realizable por la radiación, se supone que elimina elementos productores de un límite débil en la superficie del sustrato, a fin de permitir la formación de una unión estructuralmente fuerte con el sustrato. Además, se cree que el desarrollo de insaturación, del hidróxido, del hidroperóxido y otros grupos produce tal carácter superficial que la película de adhesivo es compatible y coopera físicamente con la superficie del sustrato, para dar mayor firmeza a la unión.

La anterior teoría respecto al funcionamiento se ofrece como ayuda posible para comprender el invento; pero debe entenderse que la patentabilidad del procedimiento de adherencia no depende de que esa teoría sea cierta, sino de la provisión de un método nuevo y útil que permite efectuar uniones fuertes con superficies poco adherentes, como las de polietileno.

Los siguientes ejemplos servirán para facilitar la comprensión del invento, pero éste no se limita en particular a los materiales, procedimientos, proporciones y otros datos señalados en ellos.



E J E M P L O 1

Se sumergieron en tricloroetileno tiras de polietileno de poca densidad, 2,5 cm de anchura, 8,75 cm. de longitud y 1,5 mm de espesor, y se sometieron a radiación ultravioleta, disponiendo superficies de las tiras a 7,5 cm de distancia de una lámpara de ultravioleta de 1500 watt (longitud de onda mayor, 2537 \AA) durante 15 seg. mientras seguía habiendo tricloroetileno en el polietileno.

Después de la radiación, las superficies tratadas se cubrieron con el siguiente adhesivo :

	<u>COMPONENTES</u>	<u>Partes en peso</u>
	Neopreno	100
	Ácido esteárico	1
15	Óxido de magnesio	8
	Ester pentaeritritol de colofonia (Pentalyn K)	55
	Ácido acético (glacial)	1
20	Resina de condensación, catalizada con álcali, de paraterbutilfenol y formaldehido (resina de Bakelita CKR 5360)	45
	Tolueno	25
	Alcoholes textiles	300
25	Metiletiloetona	200

El revestimiento adhesivo se secó durante hora y media, y las superficies se sometieron luego a activación



por calor radiante a 76,7 °C durante 30 segundos. Se juntaron tiras con las superficies cubiertas de adhesivo en contacto recíproco y superpuestas en un trecho de 25 mm., y se prensaron.

5 Un día después de realizadas las uniones, se sometieron a ensayo de corte. Con una presión de 13,57 kg/cm² falló el material, y la unión se mantuvo intacta.

Uniones entre tiras de polietileno no irradiadas, revestidas con el mismo adhesivo y juntas como en el ensayo precedente, fallaron por separarse el adhesivo del polietileno en la superficie de contacto a una presión de sólo 4,48 kg/cm².

E J E M P L O 2

15 Una serie de tiras de polipropileno de 25 mm de ancho, 8,75 cm de largo y 1,5 mm de grueso, se sumergieron en tricloroetileno, se irradiaron, se recubrieron de adhesivo, se activaron y se juntaron como en el ejemplo 1.

Con una presión de 17,64 kg/cm², falló el material y la unión se mantuvo intacta.

En un ensayo de comprobación en el que las tiras de polipropileno no se habían sumergido en tricloroetileno ni irradiado, la unión falló a 2,45 kg/cm², por separarse el adhesivo del polipropileno en la superficie de contacto.

25

E J E M P L O 3

Empleando tiras de polietileno y de polipropileno, y tratándolas, antes de aplicar el adhesivo, como se indica



en la siguiente tabla, se obtuvieron las resistencias de unión anotadas.

T A B L A I

5

<u>Radiación a 7,5 cm de distancia</u>	<u>Tratamiento previo</u>	<u>Resistencia de unión</u>	<u>Tipo de rotura</u>
10 Polietileno 5 segundos 15 segundos 5 segundos	ninguno	32,6 kg	Interfacial
	ninguno	36,7 kg	Interfacial
	Inmersión en tricloroeti- leno	59,4 kg	Cohesivo
15 Polipropileno 5 segundos 15 segundos 5 segundos	ninguno	26,3 kg	Interfacial
	ninguno	24,5 kg	Interfacial
	Inmersión en tricloroeti- leno	91,3 kg	Material

20

E J E M P L O 4

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, sustituyendo con una solución de benzofenona de un 5 % en peso de acetona el tricloroetileno, es decir, sumergiendo las tiras de polietileno en la solución de benzofenona y no en tricloroetileno.

25

La resistencia de unión, con superposición de 1,9 cm por 2,5 cm, fue de 113 kg, y la rotura de la unión fue cohesivo.



E J E M P L O 5

Se repitió la técnica del ejemplo 4, empleando tiras de polipropileno en lugar de las de polietileno, y se obtuvo una resistencia de unión de 13,4 kg/cm². La rotura de la unión fue cohesivo.

E J E M P L O 6

Las superficies de bases de tacón de polietileno y de tapas de caucho se cubrieron con una solución de benzofenona con un 30 % en peso de acetona. Después se sometieron a una radiación ultravioleta de 45.000 J/m², se aplicó a brocha el siguiente adhesivo, y se dejaron secar durante hora y media.

	<u>COMPONENTES</u>	<u>Partes en peso</u>
15	Neopreno	100
	Producto: de condensación, catalizado con álcali, de p-terbutilfenol y formaldehído (Sp 103)	30
	Óxido de magnesio	10
20	Ácido esteárico	0,5
	Óxido de cinc	5
	Agentes minerales de refuerzo	5
	Caucho clorado	30
25	Mezcla disolvente: tolueno, alcoholes textiles y alcoholes minerales	
	Tolueno	135
	Alcoholes textiles	80
	MEK	190



Las superficies revestidas de adhesivo se activaron a 71 °C durante 30 seg. se juntaron, y se prensaron juntas. Al examinarlas tres días después, las uniones obtenidas eran muy buenas.

5

E J E M P L O 7

Se pintaron con una solución de un 30 % en peso de benzofenona en acetona las superficies de tacones de polietileno y de tapas de caucho. Las superficies tratadas se sometieron luego a una radiación ultravioleta de 45.000 J/m² y se aplicó una capa del siguiente adhesivo, y se dejaron secar durante hora y media.

10

COMPONENTE

Partes en peso

15

Copolímero de butadieno y acrilonitrilo (Hycar 1001)

100

Producto de condensación, catalizado con álcali, de p-terbutilfenol y formaldehído (Durez 175)

109,4

20

Acetona

Suficiente para una solución a 34 % en peso de sólidos.

Las superficies cubiertas de adhesivo se activaron a 79 °C durante 30 seg. se juntaron, y se prensaron. Examinadas tres días más tarde, las uniones eran muy buenas.



N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención :

1. - Procedimiento adhesivo para lograr uniones fuertes en superficies poco adhesivas para unir una superficie de un cuerpo de resina de polímero que tiene al menos algún hidrógeno en una cadena de carbono en una unidad repetida de la cadena de polímero, y dotada de una reducida tensión superficial crítica de humectación; el cual comprende las fases de irradiar la superficie con radiación ultravioleta, depositar un adhesivo en la superficie, mantenerla con el adhesivo en estado activado contra una superficie a la que haya de unirse el cuerpo, y endurecer el adhesivo; caracterizado porque el adhesivo que es aplicado comprende una mezcla íntima de un producto de condensación resinoso termoendurecedor de formaldehído y un fenol parahidrocarburo sustituido, y al menos un caucho compatible del grupo formado por policloropreno, copolímero de butadieno-acrilonitrilo, copolímero de butadieno-estireno, y otros naturales.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por la provisión de un fotosensibilizador en la superficie del cuerpo de resina polimérica en el momento de la radiación.

3. - Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el producto de condensación resinoso termoendurecedor presente en la mezcla adhesiva es la sal de un metal del grupo que comprende magnesio y plomo.



4. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el caucho compatible de la mezcla adhesiva es policloloropreno, y el producto de condensación resinoso está presente en el adhesivo en la proporción de al menos 5 % en peso, referido al peso de policloloropreno.

5. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el adhesivo se deposita a modo de capa de una solución en un disolvente orgánico volátil, que se evapora, y luego se activa el adhesivo antes de unirlo.

6. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el adhesivo se activa mediante calor.

7. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el adhesivo se activa aplicando a la capa de adhesivo un disolvente.

8. - Procedimiento adhesivo para lograr uniones fuertes en superficies poco adhesivas.

Esta memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 19 FEB. 1970

P. A.