

400629



| | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Int. Cl. ² <u>C09J</u> | SECCION TECNICA |
| | CLASIFICACION I. P. C |
| | CLASE _____ |
| | 3 CLASE _____ |

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
ISAR-RAKOLL CHEMIE GmbH., de nacionali-
dad alemana, domiciliada en 8 München 90,
Ständlerstrasse 45, (ALEMANIA); por: "PRO-
CEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PEGAMEN-
TOS DE POLIURETANO MODIFICADOS PARA LA
UNION POR ENCOLADO DE MATERIALES DE CAU-
CHO".

-----ooo000ooo-----

El presente invento concierne a un procedimiento pa-
ra la obtención de pegamentos de poliuretano modificados, con
adherencia mejorada a tipos de cauchos naturales o sintéticos
vulcanizados, cargados o transparentes.

5

Es sabido que pegamentos a base de tipos de poliureta
no se emplean doquiera donde se producen uniones entre cuero
con elevadas proporciones de materias extraibles o materiales
a base de plastificados de poli(cloruro de vinilo) o poliureta
no consigo mismos o uno con otro. Estos tipos de pegamentos poseen
la elevada adherencia necesaria para la práctica sobre poli(clo-
ruro de vinilo) blando, poliuretano y cuero intensamente engra-
sado.

10

400620



La unión de tipos de cauchos naturales o sintéticos vulcanizados, cargados o transparentes, con materiales de diferentes tipos por medio de pegamentos de poliuretano era hasta ahora en muchos casos sólo insatisfactoria o imposible. Esto se desprende por ejemplo de una publicación en "Schuhtech-
5 nik", autor: Dr. Fischer N° 12, página 1.945 (1970), en donde se afirma:

"De acuerdo con el estado actual no se manifiesta ninguna posibilidad por el lado de la industria de los pegamentos de producir pegamentos que muestren una irreprochable adherencia sobre todos los materiales de suela habituales, y proporcionen una unión suficiente de modo uniforme con materiales de pala sintéticos y materiales de poli(cloruro de vinilo). Por lo tanto, no han faltado intentos de resolver este problema por
10 otro camino".

Así, por ejemplo, para mejorar la adherencia es sabido hacer variar la composición de las mezclas de caucho, de modo que aparezca una dherencia de los pegamentos de poliuretano que satisfaga las exigencias. Además de producirse un en-
15 carecimiento de las mezclas de caucho no pudieron ser satisfechas las exigencias de los fabricantes.

Asimismo se ha sugerido la adición de isocianatos con diferentes constituciones químicas o en diferentes proporciones cuantitativas para la mejora de la adherencia, pero sin lo
20 garar en ningún caso mejoras satisfactorias.

La adición de resinas existentes en la naturaleza u obtenidas sintéticamente para mejorar la capacidad de adheren-

400629



5 cia de pegamentos de poliuretano sobre caucho vulcanizado fracasa la mayor parte de las veces por razón de su incompatibilidad con la solución de poliuretano o favorece la emigración de plastificantes o aceites grasos desde el plastificado de poli(cloruro de vinilo) o el cuero que ha de ser unico por encolado.

10 La propuesta de tratar con ácidos oxidantes las piezas de caucho a unir por encolado, al menos en la zona de la unión por encolado, o halógenar a éstas con cloro o bromo o tratarlas con cloruro de sulfurilo con el fin de lograr de este modo una modificación superficial química del material, se puede llevar a cabo en la práctica sólo con mucha dificultad, dado que junto con el encarecimiento del producto, la utilización de estos agentes hace precisas medidas de precaución especiales y no se produce en todos los casos el éxito deseado.

15 Una modificación de la superficie del caucho por vulcanización conjunta y subsiguiente eliminación de productos textiles o telas metálicas tampoco condujo a resultados satisfactorios.

20 El empleo de capas previamente aplicadas con brocha, por ejemplo a base de policloropreno, sobre la pieza de caucho, aparte del necesario mayor consumo de tiempo y, por consiguiente, junto al encarecimiento del producto, aportó el peligro de una separación entre la capa previamente aplicada con brocha y el pegamento de poliuretano.

25 Los intentos de llevar a unión una película de policloropreno sobre el lado de caucho con una película de poliuretano sobre el lado opuesto han conducido en la práctica a con-

400629



5 siderables dificultades. Este método de unión por encolado hoy día introducido en la industria del calzado sólo se puede llevar a cabo con dos pegamentos acomodados entre si y plantea una serie de problemas, tales como por ejemplo: dosificación exacta de la cantidad aplicada de pegamento, cumplimiento exacto del tiempo de secado, limitación en el tiempo de almacenamiento de suelas de caucho revestidas por aplicación con brocha. El desplazamiento de plastificantes en el pegamento de polícloropreno tampoco se puede excluir de modo seguro en este caso.

10

15 En todos los procesos de unión por encolado arriba citados es indispensablemente necesario un asperizado de la pieza de caucho vulcanizada y, como protección contra la oxidación de la superficie asperizada, una inmediata aplicación del pegamento. El asperizado mecánico constituye una etapa del trabajo adicional y costosa, que en muchos casos se puede llevar a cabo con mucha dificultad o no se puede llevar a cabo debido a la configuración de la pieza de caucho. Hasta ahora no se logró ninguna unión duradera con pegamentos de poliuretano sobre mezclas de caucho desdobladas y almacenadas durante largo tiempo o vulcanizadas, no asperizadas y liberadas de agentes de separación.

20

25 Con el presente invento se superaron las desventajas de los procedimientos para la obtención de pegamentos de unión por encolado conocidos.

En procedimiento para la obtención de pegamentos de acuerdo con el invento a base de poliuretanos ampliamente li-

400629



5 neales para unir por encolado piezas de tipos de cauchos naturales o cauchos sintéticos vulcanizados, con otros materiales de trabajo, predominantemente poli(cloruro de vinilo) plastificado y poliuretano, está caracterizado porque los pegamentos están modificados por un contenido de 0,01 hasta aproximadamente 5% en peso, especialmente 0,1 hasta 1,0% en peso, referido al pegamento, de uno o varios ácidos carboxílicos, que también pueden contener grupos hidroxilo, grupos ceto o átomos de halógeno, especialmente cloro.

10 La utilización de poliuretanos ampliamente lineales, dicho con más exactitud poliesteruretanos, para la preparación de pegamentos ya es conocida; se trata de productos de adición de poliésteres lineales con grupos hidroxilo terminales y diisocianatos, especialmente de la serie aromática. Los poliésteres se basan en productos de policondensación de ácidos dicarboxílicos y un exceso de dioles o productos de polimerización de lactonas, por ejemplo caprolactona; tales poliuretanos lineales apropiados para el presente invento están descritos por ejemplo en la DAS 1.256.822 y en el trabajo de E. Müller acerca de "Aufbau von Urethan-Elastomeren" (Constitución de elastómeros de uretano) en "Angewandte Makromolekular-Chemie" 14, páginas 75 - 86, 1.970.

20 Los ácidos carboxílicos a utilizar para los pegamentos de poliuretano modificado de acuerdo con el invento pueden ser ácidos saturados o insaturados de la serie alifática o cicloalifática o de la serie aromática, o mezclas de éstos. Pueden ser ácidos monovalentes o polivalentes y pueden contener

400629



eventualmente grupos hidroxilo, grupos ceto o átomos de halógeno, especialmente cloro. A modo de ejemplo se citarán: ácido oxálico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido tricloroacético, ácido málico, ácido malónico, ácido gálico, ácido acetilendicarboxílico, ácido piromelítico, ácido glicólico, ácido mesoxálico, ácido tartrónico o también ácido pirúvico, ácido subérico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido benzoico y ácido dicloroacético. En lugar de los ácidos libres se pueden utilizar eventualmente también cloruros de ácido, por ejemplo cloruro de acetilo o cloruro de benzoilo.

En el caso de agentes de modificación que pueden producir en el caso de largo almacenamiento eventualmente una cierta degradación de la viscosidad de la solución de pegamento, tal como por ejemplo los cloruros de ácido, se aconseja efectuar la adición sólo un poco antes del tratamiento final.

Los materiales cuya unión por encolado es mejorada por medio de los pegamentos de poliuretano modificados de acuerdo con el invento, consisten en productos vulcanizados de cauchos naturales o sintéticos, o mezclas de éstos con productos regenerados. En calidad de cauchos sintéticos entran en consideración los diferentes copolímeros del butadieno, con estireno, acrilonitrilo, isobutileno así como poli-cis-isopreno y poli-cis-butadieno.

Los métodos de unión por encolado habituales en la práctica - aplicación con brocha de un pegamento sobre las dos piezas que han de ser unidas por encolado, ventilación, unión por encolado - se pueden conservar en el caso de utilización

400629



de los pegamentos modificados de acuerdo con el invento. El proceso de unión por encolado es simplificado. Las mediciones de resistencia a la exfoliación de la unión por encolado, ayudándose de la norma DIN 53.274, con las soluciones de pegamento de acuerdo con el invento proporcionan en los más diferentes materiales cauchoides que se encuentran en el mercado valores esencialmente más elevados que los que se pueden lograr con soluciones de poliuretano no modificado. También se aumenta esencialmente la resistencia y estabilidad de la unión por encolado, en relación con la aptitud de las piezas unidas por encolado para ser cargadas dinámicamente de modo permanente.

Objeto del invento es un procedimiento para unir por encolado tipos de cauchos naturales y cauchos sintéticos vulcanizados con otros materiales de trabajo con utilización de soluciones de poliuretanos ampliamente lineales, con una concentración del 5 al 30% en peso del pegamento y especialmente entre el 15 y el 20%, el cual procedimiento está caracterizado porque a los pegamentos se añade una cantidad del 0,05% hasta 25%, especialmente de 0,5 a 5% en peso referido al pegamento, de uno o varios ácidos carboxílicos orgánicos, que también pueden contener grupos hidroxilo, grupos ceto o átomos de halógeno, especialmente cloro.

Una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con el invento está caracterizada porque a la solución del pegamento, antes de ser aplicada, se le añade una cantidad de 3 a 10% en peso, referido a la solución de pegamento, de un poliisocianato.

Una variante del procedimiento de acuerdo con el in-

400629



5 vento está caracterizada porque los ácidos carboxílicos orgánicos no son añadidos al pegamento, sino que son utilizados para el tratamiento previo de los tipos de caucho, siendo el caucho tratado previamente durante corto tiempo, especialmente durante 1-2 minutos, con una solución de los ácidos carboxílicos en una concentración de 0,1 hasta 10% en peso, especialmente de 0,1-3% en peso, y siendo a continuación secado.

10 El tratamiento previo de los cuerpos de caucho con los ácidos orgánicos se puede efectuar por aplicación con brocha o inmersión, En estos casos los ácidos orgánicos son utilizados preferiblemente en forma de soluciones diluidas.

15 En calidad de poliisocianatos que se añaden a las soluciones de pegamento antes de la aplicación se prefieren isocianatos, preferiblemente triisocianatos, tales como por ejemplo trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato o isocianatos trifuncionales, preparados por reacción de un mol de un triol, por ejemplo trimetilolpropano, con 3 moles de un diisocianato, por ejemplo toluilendiisocianato.

20 Los disolventes preferidos para los ácidos carboxílicos orgánicos son alcoholes, tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico y cetonas, tales como acetona, metiletilcetona y ésteres, tales como acetato de etilo. Como disolventes para los poliuretanos son adecuados hidrocarburos aromáticos, como el benceno, tolueno y xileno, ésteres como acetato de etilo, acetato de propilo y acetato de butilo y cetonas, como acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona.

25

30 A los pegamentos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento se pueden añadir de manera usual materiales de carga, colorantes, agentes extendedores, tales como por ejemplo caucho clorado o polímeros de acetato de vinilo posteriormente clora-



dos, así como resinas que hacen variar la pegajosidad, por ejemplo resinas catónicas.

EJEMPLOS

Para la demostración del superior efecto de los pegamentos de acuerdo con el invento se utilizaron pegamentos de poliuretano usuales en el comercio. En este caso se trata de poliesteruretanos, es decir productos de poliadición a base de

a) poliésteres que contienen grupos hidroxilo a base de un ácido dicarboxílico orgánico, a saber ácido adípico, y dioles, a saber butanciol y/o hexandiol; y

b) diisocianatos aromáticos, a saber 2,6-diidocianatotolueno (eventualmente en mezcla con los isómeros 2,4) y/o 4',4'-diisocianato-difenilmetano.

A partir de este poliuretano se prepararon soluciones al 20% en metiletilcetona y a estas soluciones se añadieron las cantidades indicadas en cada caso de los ácidos carboxílicos que en cada caso se utilizaron.

Aclaración a la Tabla I

En calidad de pegamento se utilizaron soluciones en metiletilcetona al 20% de los poliuretanos usuales en el comercio abajo especificados. A estas soluciones de pegamento se añadió en cada caso 0,5% de ácido fumárico, referido a la solución de pegamento. Como vehículo de pegamento se utilizó un producto vulcanizado a base de caucho de estireno-butadieno, tal como encuentra utilización para la producción de suelas exteriores en la industria del caucho. Las piezas a unir por encolado fueron asperizadas de acuerdo con las normas de la práctica, antes de la aplicación de pegamento, con papel abrasivo de granulación número 30. El tiempo de ventilación después de la aplica-

400629



ADITIVO

ción del pegamento fue de 30 minutos, y el tiempo de activación, durante el cual la película de encolado alcanzó una temperatura de aproximadamente 70°C, fue de 1 minuto. Las piezas a unir por encolado fueron reunidas y comprimidas una contra otra. Las muestras fueron almacenadas durante 3 días y después de ello se midió a 20°C la resistencia a la separación.

TABLA 1

| Ejemplo | Poliuretanos usuales en el comercio Designación comercial | Resistencia a la separación:kp/cm sin adición | Resistencia a la separación:kp/cm con adición |
|---------|--|---|---|
| 1 | Desmocoll 400 (Farbenf. Bayer) | 4,0 | 14,5 |
| 2 | Desmocoll 420 (Farbenf. Bayer) | 6,6 | 15,1 |
| 3 | Estane 5712 F2 (Firma Goodrich) | 7,1 | 10,2 |
| 4 | Elastostic 2005 (Firma Polyurethangesellsch) | 8,9 | 11,5 |

De modo correspondiente a los Ejemplos 1 a 4 se produjeron uniones por encolado del caucho de ensayo Noratest de la firma Freudenberg Weinheim. En calidad de pegamento se utilizó una solución al 20% de un poliuretano usual en el comercio con la composición arriba indicada (designación comercial Desmocoll 400 de la firma Farbenfabriken Bayer) en metiletilcetona y se utilizaron los aditivos indicados en la Table II. El tiempo de ventilación después de la aplicación del pegamento fue de 30 minutos y el tiempo de activación fue de 1 minuto, y el almacenamiento se efectuó durante 3 días.



TABLA II

| Ejemplo: | Adición: | Cantidad | Resistencia a la separación kp/cm | |
|----------------------|----------|-----------------------------|-----------------------------------|------|
| Ejemplo com parativo | Ninguna | | 5,3 | |
| 5 | 5 | Acido fórmico | 0,5 % | 8,0 |
| | 6 | Acido oxálico | 0,5 % | 13,4 |
| | 7 | Acido malónico | 0,5 % | 13,4 |
| | 8 | Acido succínico | 0,5 % | 8,3 |
| | 9 | Acido adípico | 0,5 % | 8,7 |
| 10 | 10 | Acido pimélico | 0,5 % | 9,0 |
| | 11 | Acido subérico | 0,5 % | 11,8 |
| | 12 | Acido fumárico | 0,5 % | 15,0 |
| | 13 | Acido maleico | 0,5 % | 10,2 |
| | 14 | Acido glicólico | 0,5 % | 12,5 |
| 15 | 15 | Acido málico | 0,5 % | 12,1 |
| | 16 | Acido tartárico | 0,5 % | 13,7 |
| | 17 | Acido cítrico | 0,5 % | 9,5 |
| | 18 | Acido tartrónico | 0,5 % | 13,0 |
| | 19 | Acido mesoxálico | 0,5 % | 13,5 |
| 20 | 20 | Acido pirúvico | 0,5 % | 11,7 |
| | 21 | Acido benzoico | 5,0 % | 13,1 |
| | 22 | Acido ftálico | 0,5 % | 8,4 |
| | 23 | Acido isoftálico | 0,5 % | 11,1 |
| | 24 | Acido salicílico | 0,5 % | 9,5 |
| 25 | 25 | Acido trimelítico | 0,5 % | 10,2 |
| | 26 | Acido piromelítico | 0,5 % | 14,3 |
| | 27 | Acido gálico | 0,5 % | 11,7 |
| | 28 | Acido monocloroacético | 0,5 % | 8,2 |
| | 29 | Acido dicloroacético | 0,5 % | 10,7 |
| 30 | 30 | Acido tricloroacético | 0,5 % | 14,5 |
| | 31 | Cloruro de acetilo | 0,5 % | 11,2 |
| | 32 | Acido acetilendicarboxílico | 0,5 % | 13,8 |

En los Ejemplos 33 a 36 se procedió de modo correspondiente al Ejemplo 12, pero se hizo variar la cantidad del ácido fumárico añadido (véase Tabla III). Los datos cuantitativos en porcentaje se refieren a la solución de pegamento global.

400629



TABLA IV

| Ejemplo | Materiales de caucho | Fabricante | Resistencia a la separación (kp/cm) | |
|---------|--|-------------|-------------------------------------|-------------|
| | | | sin adición | con adición |
| 5 | 37 Noratex-Material | Freudenberg | 3,9 | 15,3 |
| | 38 Noralitec 54-965 | Freudenberg | 2,7 | 8,0 |
| | 39 Transparent-Gummi (Caucho transparente) | Conti | 4,3 | 15,3 x |
| | 40 Contex | Conti | 2,7 | 8,3 |
| | 41 Thunit extra schwarz | Westland | 1,1 | 5,1 x |
| 10 | 42 Melangit Lederf. (F. Flachs) | Melangit | 4,0 | 12,0 |
| | 43 Simcrepe karamel | Saargummi | 6,9 | 17,3 |
| | 44 Odenwald SDP 80 | Odenwald | 3,8 | 12,0 |
| | 45 Melangit Lederf | Melangit | 6,0 | 11,8 x |

x = destrucción del material

15 En los Ejemplos 46 a 49 se explica la forma de realización especial del invento, en la cual se añade al pegamento un triisocianato. Los ensayos de encolado se llevaron a cabo con cuerpos de caucho vulcanizados liberados de agentes de separación y no asperizados. Para la producción de los cuerpos

20 de ensayo se utilizó material de Noratest en forma de placas. A las soluciones de poliuretano al 20% que se indican en la Tabla V se añadió trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato. Después de íntimo mezclado de las soluciones de poliuretano con el isocianato se efectuó la unión por encolado de acuerdo con el

25 Ejemplo 1.

400629



TABLA V

| Ejemplo | Poliuretanos usuales en el comercio. Designación comercial + 5% de isocianato | Resistencia a la separación (kp/cm) a 20°C. | |
|---------|--|---|---------------------------------------|
| | | Sin adición de ácido oxálico | Con adición de 0,5% de ácido fumárico |
| 5 46 | Desmocoll 400 (Bayer) | 2,1 | 14,3 x |
| 47 | Desmocoll 420 (Bayer) | 1,6 | 13,3 x |
| 48 | Estane 5712 F2 (Goodrich) | 1,7 | 17,4 x |
| 49 | Elastostic 2005 (Polyurethangesellschaft) | 2,0 | 17,1 x |

10 x = destrucción del material.

En los Ejemplos 50 - 52 se indica el aumento de la adherencia de pegamentos de poliuretano sobre cuerpos de caucho por medio de tratamiento previo con una solución al 5% de ácido fumárico. Los cuerpos de caucho son sumergidos durante 1 minuto en la solución de ácido y a continuación son secados. Después de esto se aplicó el pegamento de poliuretano usual en el comercio de igual modo que en el Ejemplo 1 y se unió por encolado de acuerdo con el método de trabajo indicado en el Ejemplo 1.

15

TABLA VI

| Ejemplo | Tratamiento previo | Resistencia a la separación(kp/cm) |
|---------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | Ninguno | 3,4 |
| 50 | Solución al 5% de ácido fumárico | 10,7 |
| 51 | Solución al 5% de ácido oxálico | 9,4 |
| 52 | Solución al 5% de ácido tartárico | 10,2 |

25

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

400629



1.- Procedimiento para la obtención de pegamentos de poliuretano modificados para la unión por encolado de materiales de caucho con otros materiales de trabajo con utilización de soluciones de poliuretano ampliamente lineales con una concentración del 5 al 30% en peso de pegamento y especialmente en
5 tre el 15 y el 20%, caracterizado porque a los pegamentos se añade una cantidad de 0,05 hasta aproximadamente 25% en peso, especialmente de 0,5 hasta 5% en peso, referido al pegamento, de uno o varios ácidos carboxílicos orgánicos que también pueden
10 contener grupos hidroxilo, grupos ceto o átomos de halógeno, especialmente cloro.

2.- Procedimiento según reivindicación anterior, caracterizado porque a la solución de pegamento, antes de la aplicación de la misma, se añade una cantidad de 3 a 10% en peso,
15 referido a la solución de pegamento, de un poliisocianato.

3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por preverse que los ácidos carboxílicos orgánicos no son añadidos al pegamento sino que son utilizados para el tratamiento previo del material de caucho, siendo tratados
20 previamente los tipos de caucho durante corto tiempo, especialmente durante 1-2 minutos, con una solución de los ácidos carboxílicos en una concentración de 1 a 10% en peso y siendo secados a continuación.

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PEGAMENTOS DE
25 POLIURETANO MODIFICADOS PARA LA UNION POR ENCOLADO DE MATERIALES DE CAUCHO".

400629



10

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 MAR 1972

CARLOS FERNÁNDEZ CADELAS
P.P.

Handwritten signature of Carlos Fernández Cadelas.

Small handwritten mark or signature at the bottom left corner.