

EX-NL  
1064 Sp/Dff

18 MAY.



403335

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-  
-NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TEN  
BEHOEVE VAN NIJVERHEID, HANDEL EN VERKEER

entidad holandesa, domiciliada en 148, Ju-  
liana van Stolberglaan, The Hague, Holan-  
da, relativa a:

"METODO PARA LA HALOGENACION DE SUPERFI-  
CIES DE CAUCHO SINTETICO Y/O NATURAL"

=====

Inventores: Josephus Sychbertus Adrianus Langerwerf

Prioridad: Solicitud de patente en Holanda nº  
71 07444 de fecha 28 mayo 1971.

Inv. Cl. 208J/B2911

|                        |
|------------------------|
| SECCION TECNICA        |
| CLASIFICACION I. P. C. |
| CLASE _____            |
| SUBCLASE _____         |



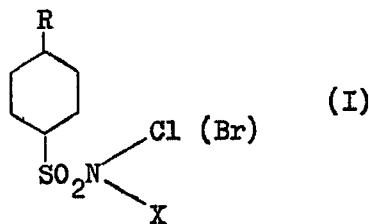
403335

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a un método para halogenar superficies de material sintético y/o natural para hacer que estas superficies se peguen mejor a goma o caucho o a otros materiales. - - - - -

10. Dichos métodos se conocen en la técnica. Por ejemplo, el caucho se sumerge en una lejía blanqueante acidificada durante unos minutos. Para ciertos cauchos esto no da resultados satisfactorios. El uso de una disolución de gas cloro al 2-4 por ciento en tetracloruro de carbono no es conveniente debido a la toxicidad y la corrosividad de la disolución. - - - - -

15. El método para la halogenación de superficies de caucho sintético y/o natural, con un dador de halógeno para hacer que estas superficies se peguen mejor al caucho o a otros materiales se caracteriza, según la invención, porque se utiliza una disolución acidificada de una sulfonamida N-halogenada que tiene la fórmula general - - - - -





403335

en la que R es H ó CH<sub>3</sub> y X es H ó Cl ó Br. - - - - -

5. Las sulfonamidas N-monohalogenadas per se no son muy estables pero sus disoluciones son estables durante meses si no contienen ácidos y no se exponen a la luz solar directa. - - - - -

Los disolventes apropiados son benceno, tolueno, acetato de etilo, tetracloruro de carbono, butanol terciario y en general disolventes que sean difíciles de clorar. -

10. Por ejemplo si, como resultado de su método de preparación, una disolución de dichas sulfonamidas N-halogenadas fuera algo ácida entonces, la estabilidad de la disolución puede mejorarse añadiendo una cantidad apropiada de una base; para este propósito es apropiada, por ejemplo, la cloramina-T o, especialmente, algún porcentaje de 0,01 - 30,0% de piridina. Además, ya cuando se preparan las N-clorosulfonamidas se puede prever que no contengan ácido libre. - - - -

15.

Preparación de N-monocloro-p-toluensulfonamida

20. A. A una suspensión de 140 g de cloramina-T en 600 ml de acetato de etilo, se añade una cantidad equivalente (200 ml) de ácido disuelto. Esta disolución de ácido había sido obtenida diluyendo una parte en volumen de ácido sulfúrico 9 molar con 6 partes en volumen de butanol terciario. Como agente estabilizante se añadieron 1,5 g de cloramina-T. Se eliminó por filtración el sulfato sódico de grano grueso



403335

y se lavó dos veces con 100 ml de acetato de etilo. El filtrado y el líquido de lavado juntos forman el componente da dor de cloro. Si se desea, puede también aislarse la N-mono cloro-p-toluensulfonamida. - - - - -

- 5. B. Se puede proceder según A, pero con disolventes distintos. Por ejemplo, se pueden suspender 140 g de cloramina-T en 800 ml de una mezcla de 20% de butanol terciario y 80% de acetato de etilo y añadir el ácido sulfúrico como una disolución acuosa 9 molar lavando después el sulfato só dico con 2 x 100 ml de una mezcla de 20% de butanol terciario y 80% de acetato de etilo. - - - - -

Para los derivados bromados son válidos análogos métodos de preparación. - - - - -

- 15. Para obtener la acción halogenante sobre el caucho la disolución debería acidificarse. Es posible, pero no es práctico, humedecer primero la superficie del caucho con la disolución de la sulfonamida N-halogenada y después con un áci do o viceversa. Es mucho más sencillo acidificar la disolución de la sulfonamida inmediatamente antes de la aplicación.

- 20. Son muy satisfactorios algunos ácidos como ácido sul fúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido oxálico y son menos satisfactorios otros ácidos como ácido pícrico, ácido tricloroacético, ácido monocloroacético, ácido fórmico y ácido acético. No se ha encontrado posible
- 25. dar una clasificación funcional. Si se aplica un ácido que no

403335



5. se encuentre en la lista se tendrá que comprobar la utilidad empíricamente, lo que será fácil para el experto. Los ácidos deben ser suficientemente fuertes, no deben reaccionar con el adhesivo que se aplicará posteriormente y no deben absorberse tanto en la superficie del caucho que desaparezca el efecto de halogenación. - - - - -

10. Por lo tanto el agente de halogenación consiste en una sulfonamida N-halogenada con la fórmula (I), un ácido y un disolvente. Los tres componentes pueden formar una mezcla por sí mismos. Así, por ejemplo, el disolvente propiamente dicho puede ser una mezcla de disolventes. - - - - -

15. Si, por causa de las propiedades de estabilidad de la disolución de N-clorosulfonamida, se ha añadido un agente estabilizante, este último está naturalmente también presente en el agente de halogenación. - - - - -

En general es necesario para los disolventes que sean fácilmente evaporables, puesto que no debe quedar ningún disolvente presente permanentemente sobre la superficie del caucho. - - - - -

20. Aunque el agente de halogenación se prepare preferentemente poco antes de la aplicación, debe aún hacerse notar lo siguiente acerca de su estabilidad: Se encuentra que esta estabilidad depende algo del disolvente de la sulfonamida N-halogenada. Así se encontró que un disolvente del 30  
25. por ciento en peso de N-monocloro-p-toluensulfonamida en una





403335

En la práctica, la concentración del ácido en la mayoría de los ácidos en el agente de halogenación preparado oscila entre 0,01 y 2,0 molar. Pero se debe de tener cuidado al preparar el agente de halogenación del efecto del resto del agente de halogenación sobre el adhesivo que se aplica después de la aplicación del agente de halogenación y de la evaporación de los disolventes. Por ejemplo, en el caso del ácido sulfúrico, la cantidad  $H_2SO_4$  en el agente de halogenación preparado no debe ser mucho mayor que 0,2 molar; de lo contrario ocurrirá posteriormente deterioro del recubrimiento de adhesivo. La cantidad absoluta de ácido que se aplica depende de la interrelación de la disolución del dador de cloro y la del ácido. Esta relación puede variarse dentro de amplios límites. Si se escoge una relación de aproximadamente 10 a 1, se deduce de lo anterior dentro de qué límites debe mantenerse la disolución de manera que se obtengan buenos resultados. - - - - -

Los límites en peso de los compuestos que son útiles en la práctica y que se calculan sobre el agente de halogenación son en general: - - - - -

|     |                           |       |                         |
|-----|---------------------------|-------|-------------------------|
|     | sulfonamida N-halogenada  | ácida | 1-40 por ciento en peso |
|     | ácido oxálico             |       | 0,01-0,3 molar          |
|     | o ácido nítrico           |       | 0,03-1,2 molar          |
|     | o ácido clorhídrico (HCl) |       | 0,03-1,2 molar          |
| 25. | o ácido sulfúrico         |       | 0,01-0,12 molar         |
|     | o ácido fosfórico         |       | 0,01-0,12 molar         |

18 MAY. 1972



403335

y como agente estabilizante, si es necesario, (por ejemplo piridina o cloramina-T) 0,1 a 1,0 por ciento en peso. - - -

5. No se ha encontrado una diferencia sustancial en la acción entre los dadores de halógeno cubiertos por la fórmula (I) aunque existe la impresión que los compuestos en los que R es H y X es H trabajan de manera algo más suave. -

10. La aplicación del agente de halogenación sobre la superficie del caucho puede efectuarse de todas maneras tales como por esparcido, por inmersión, por rociado, por frotado y similares. La cantidad de agente de halogenación aplicada puede ser de 10 a 100, por ejemplo desde 40 a 60 ml por m<sup>2</sup> de superficie de caucho. - - - - -

15. Ya a temperatura ambiente los disolventes se evaporan rápidamente; inmediatamente después de que esto ha tenido lugar (generalmente esto ocurre en aproximadamente un par de minutos), puede efectuarse el pegado. No se han encontrado diferencias sustanciales entre las superficies de caucho que han sido pegadas después de un minuto y las que han sido pegadas un mes después de la halogenación. A veces puede ser de alguna ventaja si, inmediatamente después de la halogenación, la superficie de caucho se recubre con una pequeña cantidad de agente de hinchado tal como tolueno, hexano o acetato de etilo. Hay algunos casos en los que esto parece que es imperativo. Sin embargo, se encontró que en estos casos 20. se obtienen resultados tan buenos si no mejores si el agente de halogenación se frota algo más fuertemente. - - - - -  
25.

18 MAY. 1968



403335

5. Se conoce en la técnica que la halogenación de superficies de caucho conducen a la adhesión de toda clase de adhesivos sobre la superficie de caucho. En la industria del calzado se usan generalmente adhesivos basados extensivamente en poliuretanos o policloropropeno. Además, los basados en poliuretanos reaccionan mejor a la halogenación de la superficie. - - - - -

10. Las superficies con las que se pega la superficie de caucho pueden ser muy distintas con tal que ellas mismas se adhieran al adhesivo. Si se quiere adherir caucho con caucho entonces se halogenarán preferentemente ambas superficies. Además, es muy posible pegar cuero y materiales de procedencia sintética, con papel, textiles, plásticos y similares. - - - - -

15. El caucho que debe halogenarse puede ser compacto pero también microcelular e incluso poroso. El caucho puede ser o no vulcanizado; en la práctica se utiliza generalmente caucho vulcanizado. El método es también apropiado para caucho termoplástico. - - - - -

20. Se ha descrito un método para la evaluación de la calidad de la adhesión en Technicuir, 2 (1968) pág. 59. - -

25. Se evaluó un número muy grande de diversas clases y tipos de caucho para determinar la diferencia entre la adhesión sobre superficies tratadas y no tratadas. En todos los casos la adhesión en el caso de las superficies de cau-



403335

cho que hablan sido tratadas fué sustancialmente mejor que la adhesión sobre las superficies de caucho no tratadas y sobre las rugosas. Muchas de estas pruebas se llevaron a cabo con una mezcla de halogenación de 10 partes en volumen de una disolución al 10% de la sulfonamida N-halogenada en acetato de etilo, mezclada con 1 parte en volumen de una disolución al 20% de ácido oxálico en butanol terciario. Se utilizó también a menudo en vez de acetato de etilo una mezcla 20:80 de butanol terciario y acetato de etilo y también a veces acetato de metilo en vez de acetato de etilo. En algunos casos se utilizó tetracloruro de carbono. No se encontraron diferencias substanciales. - - - - -

Existe poca diferencia entre si el caucho se ha hecho rugoso previamente o no, por cuya razón en la práctica se omite este paso. - - - - -

Tampoco existe mucha diferencia si el caucho ha sido tratado primeramente con la disolución de la sulfonamida N-halogenada y después con la disolución del ácido, o si ambas disoluciones se aplican mezcladas conjuntamente. En general, todas las clases de variaciones no importan mucho siempre que el caucho se ponga en contacto con el dador de halógeno y el ácido. - - - - -

No existe diferencia alguna en cuanto al resultado si se utilizan N-cloro- ó N-bromosulfonamida; el producto clorado es más barato y, por lo tanto, se utilizó en la mayoría de las pruebas. - - - - -

403335

18

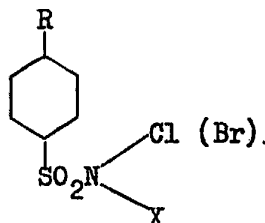


N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 5. 1.- Método para la halogenación de superficies de caucho sintético y/o natural, con un dador de halógeno para hacer que estas superficies se peguen mejor al caucho o a otros materiales, caracterizado porque se utiliza una disolución acidificada de una sulfonamida N-halogenada que tiene la fórmula general - - - - -
- 10.



en la que R es H ó CH<sub>3</sub> y X es H ó Cl o Br. - - - - -

- 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente es orgánico y es fácil de evaporar o porque se utiliza una mezcla de dichos disolventes. - - -
- 15. 3.- Método según las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque el ácido es ácido oxálico. - - - - -
- 4.- Método según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la disolución contiene también un agente estabi

403335

98



lizante de la sulfonamida N-halogenada. - - - - -

5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el agente estabilizante es piridina. - - - - -

6.- "METODO PARA LA HALOGENACION DE SUPERFICIES DE CAUCHO SINTETICO Y/O NATURAL". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 18 MAYO 1972

P. A. M. CURELL SUÑOL

Por Poder  
Firmado: F. Cortijos