



691
127 469

P. - 57.869

3301/Sv/Z/8302

S 8302

C09J

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de VÝZKUMNÝ ÚSTAV KOŽEDĚLNÝ

entidad checoslovaca

establecida en Gottwaldov, Checoslovaquia

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ADHESIVOS DE FUSION
EN CALIENTE DEL TIPO POLIESTER"

(Clase Internacional C09j)



La presente invención se refiere a un método para manufacturar adhesivos de fundido en caliente, del tipo poliéster.

5 Hasta ahora se conocen adhesivos de fundido en caliente del tipo de poliésteres y copoliésteres, hechos con ácido tereftálico, isoftálico, ftálico y sebálico, así como con algunos otros tipos de ácidos, combinados con diferentes tipos de glicoles. Los tipos individuales de los adhesivos de fundido en caliente a base de poliéster presentan unas propiedades físicas bastante distinguibles como resultado de lo cual estos tipos de adhesivos se pueden usar para muy diferentes fines de aplicación. Sin embargo, la aplicación más extendida se ha observado en la manufactura de zapatos. Aquí se usan estos tipos de adhesivos como adhesivos de fundido en caliente, para ahormar las pa-
15 las de zapatos. Uno de los requisitos previos más importantes para esta operación del procedimiento de manufactura es la formación de una junta firme en un periodo de tiempo lo más corto posible, para conseguir la máxima utilización de la capacidad del equipo de producción.
20

Cuando se manufacturan los adhesivos de fundido en caliente, del tipo de poliéster, según los procedimientos de manufactura conocidos hasta el tiempo presente, el punto de partida es la reacción química entre glicoles con
25 ácidos dicarboxílicos apropiados, o con ésteres metílicos,



eventualmente con glicoles ácidos de estos ácidos dicarboxílicos. Es innecesario decir que estos métodos de manufactura consumen bastante tiempo y hacen grandes demandas desde el punto de vista de habilidad técnica, ya que cuando se efectúa la manufactura de los adhesivos de fundido en caliente se ha de partir de las materias primas iniciales. Aparte de esta desventaja, todos los adhesivos de fundido en caliente conocidos hasta la fecha, del tipo mencionado, presentan pesos moleculares relativamente altos que, cuando se expresan en función del llamado "índice de viscosidad limitadora", caen todos dentro del intervalo por encima del valor de 0,7, por lo general.

Esta propiedad de los adhesivos expresada por el índice de viscosidad limitadora es una fuente de numerosas dificultades de operación en el procedimiento de la manufactura de zapatos, ya que los adhesivos del tipo de poliéster de fundido en caliente se aplican mediante equipo mecánico a la superficie de las palas de zapato ahormadas, lo que exige que los adhesivos se mantengan en estado fundido en el depósito de almacenamiento, durante un periodo tan largo como cuatro horas. Este periodo puede hacerse incluso mayor en el caso de interrupciones prolongadas de la operación, o en el caso de que se cambie el programa de manufactura.

Sin embargo, el mantener los adhesivos de fundido en caliente a la temperatura de trabajo durante un periodo prolongado conduce a una notable pérdida del valor del índice de viscosidad limitadora, lo que conduce en consecuencia a un cambio de propiedades del adhesivo de fundido en caliente. Una vez que la viscosidad del adhesivo de fundido en caliente cambia en el depósito de la máquina, también se han de cambiar las condiciones para aplicar el adhesivo a la superficie de la pala del zapato, tal como, por ejemplo, la cantidad de aplicación, la presión de carga y el tiempo de limpieza de la junta, o bien, alternativamente, en el caso de que se dejen sin cambiar todas las condiciones de aplicación, se ha de disminuir la temperatura del adhesivo fundido en caliente en el depósito. En general, se puede observar que cualquier cambio de las propiedades del adhesivo fundido en caliente requiere más frecuentes intervenciones de los operarios en la función de la máquina.

El método de manufactura de adhesivos de fundido en caliente para uso en la industria de fabricación de zapatos está exento de las desventajas antes mencionadas. Cuando se efectúa el procedimiento según la presente invención, los poliésteres lineales de ácido tereftálico con etilenglicol se calientan a una temperatura comprendida entre 270 y 290°C hasta que se transforman en estado fundido. Luego



go se esterolizan estos poliésteres con poli(isoftalato de etileno), que se usa en cantidad de diez a cuarenta por ciento en moles, mientras que el índice de viscosidad limitadora de los mismos está comprendido entre 0,2
5 y 0,5, basado en 100 partes de poli(tereftalato de etileno). Después se eliminan de la mezcla de reacción los productos de bajo peso molecular de la esterolisis, exponiendo la mezcla de reacción a la acción de una presión disminuída, y luego el adhesivo de fundido en caliente resul-
10 tante, que presenta el índice de viscosidad limitadora de 0,5 a 0,2, se introduce en formas en las que adquiere una forma adecuada, apropiada para aplicación industrial, mientras se solidifica.

La preparación del adhesivo de fundido en caliente por sí misma tiene lugar a condiciones de temperatura
15 por encima del punto de fusión del poli(tereftalato de etileno) de partida, lo que significa a temperaturas comprendidas entre 270 y 290°C. Primero se carga el poliéster de partida en el recipiente de reacción, tras lo cual se añade el componente modificador, siendo éste el poli(isoftalato de etileno) que presenta un índice de viscosidad li-
20 mitadora mayor que 0,2. Luego se calienta la mezcla de reacción para alcanzar la temperatura de trabajo apropiada. Tras haberse alcanzado esta temperatura se añade un agente
25 estabilizador a la mezcla de reacción, mientras se la agi-



-8 AGO. 1974

ta. La cantidad global del agente estabilizador, que actúa con el fin de suprimir la degradación térmica del poliéster, es de 0,05 a 3 por ciento, dependiendo del grado de calidad del poliéster de partida. Una vez terminada la esterolisis, que normalmente tiene lugar durante un periodo de aproximadamente 0,5 a 4 horas, los productos de reacción de bajo peso molecular se separan del adhesivo resultante, a una presión disminuída de 5 a 1.10^{-3} torr. El periodo de vacío se prolonga durante aproximadamente de 0,5 a 6 horas. Una vez interrumpido el vacío, el adhesivo de fundido en caliente final se vierte del recipiente de reacción a unas formas en las que tienen lugar las etapas de operación subsiguientes, o bien, alternativamente, se da al adhesivo una forma adecuada para que sea apropiada para aplicación directa en la industria de manufactura de zapatos. Las formas adecuadas del adhesivo de fundido en caliente son, por ejemplo, la forma de un alambre, hoja gránulos, y similares.

El método según la presente invención hace posible manufacturar adhesivos de fundido en caliente no solo con pesos moleculares caracterizados por el intervalo de índice de viscosidad limitadora de 0,5 a 1,0, sino principalmente aquellos que presentan un índice de viscosidad limitadora comprendido entre 0,2 y 0,5. Se ha



-8 1974

de insistir en que, para el tipo dado de adhesivos, estos valores son muy desusados, mientras que, al mismo tiempo, para el procedimiento según la presente invención, estos son valores típicos; esto contribuye a la disminución y
5 caída media global de la longitud de las cadenas macromoleculares individuales del compuesto.

El poliisofталato de etileno que se usa con el fin de manufacturar el adhesivo de fundido en caliente por el procedimiento según la presente invención, como componente modificador durante la esterólisis, ha de presentar
10 un índice de viscosidad limitadora comprendido entre 0,2 y 0,5. La combinación apropiadamente escogida de proporciones de ambos componentes necesarios para la manufactura del adhesivo de fundido en caliente, es decir, del componente de partida y del modificador, es una garantía de
15 que la manufactura de adhesivos presente el intervalo óptimo requerido de índice de viscosidad limitadora, de 0,2 a 0,5.

Los adhesivos de fundido en caliente hechos por el procedimiento según la presente invención son en primer lugar más resistentes a la influencia adversa de un calentamiento prolongado, como resultado del cual no tiene lugar disminución significativa del peso molecular. Debido
20 al ligeramente menor peso molecular, el adhesivo de fundido en caliente puede ser transferido más fácil y más rápidamente, en estado fundido, a los depósitos de la maquinaria
25



de aplicación de la industria de fabricación de zapatos. Las cadenas moleculares son más bien más cortas, lo que les permite presentar una movilidad aumentada, el polímero pasa más rápidamente a la forma cristalina, y por tanto incluso aumenta la velocidad de formación de las juntas o uniones firmes. Para llevar a la práctica el procedimiento según la presente invención, se puede usar como componente de partida un politereftalato de etileno con valores del índice de viscosidad limitadora comprendidos entre 0,7 y 1,0, mientras que, al mismo tiempo, también son adecuados los poliésteres con valores del índice de viscosidad limitadora comprendidos entre 0,4 y 0,7, cuando se mantienen apropiadamente las condiciones de la esterolisis, se pueden aceptar incluso poliésteres con valores del índice de viscosidad limitadora comprendidos entre 0,2 y 0,4, dando resultados muy satisfactorios.

Cuando se preparan adhesivos de fundido en caliente efectuando el procedimiento según la presente invención, y los índices de viscosidad limitadora de estos adhesivos no caen en el intervalo de valores de 0,2 a 0,5, estos adhesivos presentan propiedades ligeramente mejores que las de los adhesivos conocidos hasta el momento presente, pero no cumplen completamente con las propiedades ventajosas de aquellos adhesivos con el

-8 AGO



índice de viscosidad limitadora comprendido entre 0,2 y 0,5. Los adhesivos que presentan un índice de viscosidad limitadora por encima de 0,5 se caracterizan por una viscosidad mayor, requieren un periodo prolongado para llevarles al estado fundido, al tiempo que la caída de los valores del índice de viscosidad limitadora, por calentamiento prolongado de los mismos, es más evidente. Los tipos de adhesivos cuyo índice de viscosidad limitadora es menor que 0,2 presentan propiedades físicas y mecánicas de 5 terioradas, debido a una fragilidad excesiva. Tampoco es satisfactoria la resistencia de unión de las juntas entre 10 materiales para las que se han usado estos adhesivos.

La vida en almacenamiento del adhesivo hecho por el procedimiento según la presente invención, durante la aplicación del mismo, se ilustra en el dibujo adjunto, en 15 el que se representan los cambios de viscosidad del adhesivo fundido durante un calentamiento de cinco horas a la temperatura de trabajo de 250°C. Como se puede ver fácilmente en la gráfica, los adhesivos conocidos hasta la fecha presentan una notable caída del índice de viscosidad 20 limitadora al aumentar el periodo de calentamiento, lo que se muestra en la gráfica con línea de trazos. Muy al contrario, los adhesivos de fundido en caliente preparados por el procedimiento según la presente invención, que se muestran en el gráfico con línea continua, presentan esta- 25 bilidad cuando se calientan durante la aplicación de los mismos. Su peso molecular medio, expresado en función del



índice de viscosidad limitadora, solo disminuyó de forma insignificante, conservando así sus propiedades físicas y mecánicas originales aún bajo condiciones de calentamiento prolongado.

5 El término "índice de viscosidad limitadora", que se usa muy a menudo en toda la memoria descriptiva, sirve para el fin de estimar el peso molecular del polímero del adhesivo de fundido en caliente. Para los fines del procedimiento según la presente invención, los valores del índice de viscosidad limitadora se han medido tras haber disuelto los adhesivos de poliéster, el poli(tereftalato de etileno) o el poli(isoftalato de etileno) en una mezcla de disolventes orgánicos, que comprende fenol y tetracloroetano, en proporción de 1 a 3, usando el viscosímetro Ubelohde a una temperatura de $30 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Se puede hallar información más detallada sobre el método de ensayo en un libro de V. Lacko: "Vyroba a vlastnosti polyesterových vláken" (Manufactura y propiedades de las fibras de poliéster), páginas 104 a 111, publicado por la casa editorial "ALFA" de Bratislava, Checoslovaquia (1968).

15
20 Como agentes estabilizadores frente a la degradación térmica, cuando se efectúa el procedimiento según la presente invención se usan algunos de los compuestos que contienen fósforo, tales como, por ejemplo, ácido fosforoso, fosfito de trifenilo, fosfito de tri(nonil)fenilo,



y similares.

Para ilustrar más claramente el procedimiento según la presente invención, se dan varios ejemplos en especificación completa.

5 Ejemplo 1

En un recipiente de reacción calentado, provisto de un agitador, se mezclan 70 partes de politereftalato de etileno, con índice de viscosidad limitadora de 0,7, con 30 partes de poliisoftalato de etileno con índice de viscosidad limitadora de 0,2, a una temperatura de 280°C, de la siguiente manera: primero se introduce el politereftalato de etileno en el recipiente de reacción, y luego se cubre uniformemente la superficie del mismo con la cantidad total del poliisoftalato de etileno. Se ha de observar esta secuencia de operaciones para conseguir una mezcla homogénea, tipo suspensión, en el sucesivo fundido en caliente de la mezcla, mientras se la agita brevemente de vez en cuando. El método más adecuado para agitar la mezcla de reacción en el recipiente de reacción es mantener el procedimiento de agitación a solo 2 a 3 revoluciones del agitador, que tengan lugar cada 10 minutos, durante el periodo inicial de 60 minutos de la fusión. Tras haberse fundido, el politereftalato de etileno actúa al mismo tiempo con una función de medio de intercambio de calor, y ayuda a una más rápida fusión en caliente del



1-8-74

politereftalato de etileno. En esta etapa se ha de tener en cuenta una caída radical de la temperatura inicial del recipiente de reacción calentado, tras haberse introducido en él la carga, durante la etapa inicial de la fusión en caliente, de manera que la mezcla de reacción del recipiente ha de ser calentada con la máxima intensidad.

Tras haberse preparado una mezcla homogénea y haberse conseguido una temperatura de reacción de 280°C, se añaden uniformemente 0,05 partes de ácido fosforoso. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene durante un periodo de una hora y cincuenta minutos, que es un periodo necesario para volver completamente la mezcla de reacción al estado fundido, y para que tenga lugar el procedimiento de esterolisis. Tiene crítica importancia mantener la temperatura de reacción requerida de la mezcla de reacción con mucha exactitud, ya que un sobrecalentamiento de la mezcla de reacción da como resultado que tengan lugar reacciones de degradación en medida aumentada, lo que a su vez influye muy desfavorablemente en las propiedades del adhesivo de fundido en caliente resultante. Tras haberse terminado el procedimiento de esterolisis y haberse alcanzado un estado de equilibrio de la reacción, se hace sucesivamente el vacío en la mezcla de tal manera que se consiga tras un periodo de 15 minutos una presión reducida comprendida entre 1 y 5 torr. Luego se mantiene la mezcla



de reacción a esta presión reducida durante una hora. Durante este periodo se separan del recipiente de reacción los productos de bajo peso molecular de la reacción de esterolisis. Después se elimina la presión reducida usando

5 nitrógeno gaseoso, y el adhesivo de fundido en caliente final se vierte en moldes, en los que tiene lugar la solidificación del mismo y se da forma al mismo según las formas requeridas. El producto final de adhesivo de fundido en caliente presenta un punto de fusión de 187°C, un índice

10 ce de viscosidad limitadora comprendido entre 0,4 y 0,5, y una resistencia a la cizalladura de las juntas unidas con adhesivo, entre la curva de las suelas y el lado de la caja, en el intervalo de valores de 16 a 18 kp/cm².

Ejemplo 2

15 En un recipiente de reacción precalentado se mezclan 80 partes de poli(tereftalato de etileno), de índice de viscosidad limitadora 0,6, a una temperatura de 289°C, con 20 partes de poli(isoftalato de etileno) con índice de viscosidad limitadora de 0,3, mientras se añaden 0,08

20 partes en peso de fosfito de trifenilo. Esta mezcla se mantiene a la temperatura dada durante un periodo de una hora y cuarenta minutos. Durante este periodo reaccionan químicamente entre sí ambos componentes, mientras se obtiene homogeneidad. Una vez terminada la reacción de esterolisis,

25 los productos de bajo peso molecular de la reacción, así



como el exceso de glicol, se separan del recipiente de reacción usando una presión reducida de 1 a 3 torr durante un periodo de una hora y media.

5 Después se suprime la presión reducida mediante nitrógeno gaseoso, y el adhesivo de fundido en caliente preparado se vierte en moldes, donde tiene lugar la solidificación requerida del mismo en formas adecuadas. El adhesivo de fundido en caliente final resultante presenta un punto de fusión de 235°C, un índice de viscosidad limitadora comprendido entre 0,35 y 0,40, y una resistencia a la cizalladura de una junta unida adhesivamente entre la curva de las suelas y el lado de la caja, en el intervalo de valores de 14 a 16 kp/cm².

Ejemplo 3

15 En un recipiente de reacción que se ha calentado hasta la temperatura de 284°C se cargan 85 partes de poli(tereftalato de etileno) con un índice de viscosidad limitadora de 0,3, tras lo cual se añaden 15 partes de poli(isoftalato de etileno) al recipiente, con un índice de viscosidad limitadora de 0,5. El poli(tereftalato de etileno) ha de ser precalentado hasta una temperatura de 180°C. Mientras se agita la mezcla continuamente se le añade 0,05 por ciento en peso de ácido fosforoso. La mezcla de reacción se mantiene a esa temperatura durante un periodo de una hora. Durante ese periodo de tiempo tiene lugar en la mezcla

-8 AGO



de reacción la esterolisis, que es una reacción química entre los componentes de reacción, y su procedimiento de homogeneización mutua. Una vez terminada la reacción de esterolisis, los productos de bajo peso molecular de la
5 reacción de esterolisis se separan de la mezcla de reacción, usando una presión reducida de 1 a 5 torr. Después se elimina la presión reducida, y el adhesivo de fundido en caliente final se vierte en moldes, en los que tiene lugar la solidificación del adhesivo y la formación del
10 mismo en las formas requeridas. Para eliminar la presión reducida se usa monóxido de carbono.

El adhesivo de fundido en caliente final resultante presenta un punto de fusión de 225°C, un índice de viscosidad limitadora comprendido entre 0,25 y 0,30, y
15 una resistencia de cizalladura de la junta unida adhesivamente entre la curva de las suelas y el lado de la caja en el intervalo de valores de 15 a 17 kp/cm².

Aunque los adhesivos manufacturados por el método según la presente invención pueden ser muy adecuadamente aplicados en la industria de fabricación de zapatos, se
20 pueden usar también con exactamente el mismo éxito en cualquier otra aplicación en que se presente la necesidad de una rápida formación de una junta entre materiales unidos adhesivamente. La otra aplicación posible de los adhesivos
25 de fundido en caliente preparados por el procedimiento se-



gún la presente invención se presenta en la industria de la conversión de cartones, y en las ramas industriales de embalaje, artículos de fantasía y muebles.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

20

25

1ª.- Procedimiento para preparar adhesivos de fusión en caliente del tipo poliéster, caracterizado por que poliésteres lineales de ácido tereftálico con etilenglicol se calientan hasta una temperatura de 270 a 290°C, hasta que quedan fundidos en caliente, y luego se esterilizan por adición de diez a cuarenta por ciento en moles de poli(isoftalato de etileno) cuyo índice de viscosidad limitadora está comprendido entre 0,2 y 0,5, basado en 100

1-8-74

-16-

-8



partes de poli(tereftalato de etileno), se separan luego de la mezcla de reacci3n los productos de bajo peso molecular de la reacci3n de esterolisis, usando presi3n reducida, tras lo cual el adhesivo de fundido en caliente final resultante, que presenta un indice de viscosidad limitadora comprendido entre 0,2 y 0,5, se introduce en moldes en los que se da forma al adhesivo, por solidificaci3n en formas aplicables.

2*.- Procedimiento segun la reivindicaci3n 1*, caracterizado porque los 3steres lineales de 3cido tereft3lico se esterolizan con etilenglicol, y los indices de viscosidad limitadora caen dentro del intervalo de 0,2 a 1,0.

3*.- Un procedimiento para preparar adhesivos de fusi3n en caliente del tipo poli3ster.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompa~an y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a m3quina por una sola cara.

20

Madrid,

- 8 AGO. 1974

P.A.

Abeja de Burburu
Perkins

1-8-74

-17-

LFG/.

