



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	434.110	20 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	24.1.75	

P.- 59.599
2660 ES/VNP

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
7401014	25.1.74	Holanda

34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL	36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09J	

37 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA UNIR DOS SUPERFICIES"

38 SOLICITANTE (ES)
STAMICARBON B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Geleen, Holanda

39 INVENTOR (ES)
Löwhardt Adolf Albert Schoen y Franciscus Albertus Busschers

40 TITULAR (ES)

41 REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

Este invento se refiere a un procedimiento de unión de dos superficies, empleando una composición adhesiva que contiene un copolímero de bloque termoplástico y elastomero. Dicho procedimiento emplea dicha composición adhesiva para proporcionar una superficie adhesiva en materiales cauchoídes sustancialmente insaturados.

La solicitud de patente española Nº 427.742 describe y reivindica la creación de una superficie adhesiva sobre un copolímero o terpolímero de etileno-propileno por aplicación a dicho copolímero de una capa de una composición que contiene el producto de reacción de un polímero alcaidiénico cauchoíde que contiene grupos hidroxilos y un diisocianato en la proporción de al menos 0,9 moles de di-isocianato por cada mol-equivalente de grupos hidroxilos en dicho polímero cauchoíde, y que contiene opcionalmente uno o más compuestos que aceleran las reacciones de isocianato y curan dicha capa aplicada.

Se sabe que los copolímeros de bloque termoplásticos y elastómeros del tipo $AB(A)_n$, en donde A representa un bloque de polímero no elastómero, B un bloque de polímero elastómero y n un número entero entre 1 y 10, pueden emplearse en composiciones adhesivas, por ejemplo que contienen también un agente pegajoso resinoso, y un agente pegajoso líquido.

Las soluciones de un copolímero de bloque termoplástico y elastómero en un disolvente inerte sin aditivos

adicionales proporciona generalmente composiciones adhesivas no satisfactorias debido a la sensibilidad a la temperatura y a los efectos del envejecimiento.

5 El invento se dirige a la creación de composiciones adhesivas basadas en un copolímero de bloque termoplástico y elastómero, que son particularmente adecuadas para pegar sustratos de materiales cauchoides saturados o ligeramente insaturados, en particular cauchos EPDM, que en general acepta con dificultad composiciones adhesivas en su superficie, y que
10 a menudo son requeridas para emplearse a temperaturas elevadas.

Los cauchos EPDM son copolímeros de etileno con al menos otros α -alqueno, opcionalmente con uno o más polienos. Dichos cauchos EPDM contienen generalmente de 20% a 75% en peso de etileno, de 25% a 80% en peso de otro α -alqueno, y opcionalmente hasta 10% en peso de uno o más polienos. Ejemplos
15 son los copolímeros basados en etileno, propileno y uno o más dienos no conjugados, por ejemplo, 1,4-hexadieno, dicitlopentadieno, 5-vinil-norborneno, 5-etilidennorborneno o 1,5-ciclo-
20 -octadieno. Los cauchos EPDM pueden contener cargas y aditivos convencionales, por ejemplo negro de humo, extendedores, aceites, pigmentos, estabilizadores, lubricantes, antioxidantes, cargas de sílice y/o yeso. Los copolímeros pueden vulcanizarse de la forma usual, por ejemplo con peróxidos y/o azufre y/o
25 compuestos que ceden azufre, opcionalmente en combinación con

aceleradores, ultraaceleradores y/o retardadores de la vulcanización.

5 El invento proporciona una composición adhesiva que comprende un disolvente orgánico inerte o una mezcla de disolventes, que tiene disueltos en ella un copolímero de bloque termoplástico y elastómero del tipo $AB(A)_n$, en donde A representa bloques de polímeros no elastómeros terminales, B un bloque de polímero elastómero y n un número entre 1 y 10, y un polímero que contiene de 2 a 5 grupos isocianatos reactivos por molécula y que tienen una cadena de polímero con un peso molecular entre 500 y 10.000.

10 Dicho bloque elastómero B puede ser un bloque ramificado.

15 En dicha fórmula $AB(A)_n$ del copolímero de bloque, n tiene preferiblemente un valor de 1 a 3. A es preferiblemente un bloque polímero terminal de un compuesto mono-alquenilaromático y B es un bloque de polímero ramificado o no ramificado de un dieno conjugado.

20 Los compuestos adhesivos de acuerdo con el invento son estables cuando están almacenados, son sencillos de preparar y proporcionan una mejor adhesión que por ejemplo las soluciones que contienen solamente un copolímero de bloque termoplástico en un disolvente.

25 Las composiciones de acuerdo con el invento pueden contener de 5% a 95% en peso total de copolímero de bloque y

dicho polímero basado en la composiciones total, preferiblemente de 5% a 60%, particularmente entre 15% y 35% en peso total, juntos en solución en el diluyente orgánico inerte, obteniéndose resultados particularmente buenos con 15 a 35% en peso de dicho polímero de bloque y dicho polímero. El contenido de los componentes activos no debe ser tan alto como para proporcionar una viscosidad demasiado elevada. Una solución al 25% en peso por ejemplo tiene una viscosidad de 7-11 poises y una solución al 30% en peso una viscosidad de 15-20 poises.

El polímero que contiene grupos isocianatos está presente preferiblemente en una cantidad de entre 2 y 50%, preferiblemente entre 5% a 40%, y particularmente de 5% al 15% en peso basado en el copolímero de bloque.

El compuesto mono-alquenilaromático empleado para formar el(los) componente(s) A del copolímero de bloque para empleo de acuerdo con el invento puede ser por ejemplo estireno, α -metilestireno, cloroestireno, y/o otros compuestos derivados del estireno y α -metilestireno por sustitución nucleófila. El estireno y en particular el α -metilestireno son los componentes preferidos para formar el bloque A.

El dieno conjugado empleado para formar el componente B de dicho copolímero de bloque puede contener por ejemplo 4 a 12, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos particulares de dienos conjugados que pueden

emplearse así son 2-clorobutadieno, 2,3-dimetilbutadieno y especialmente butadieno e isopreno.

5 Los copolímeros de bloque para empleo de acuerdo con el invento pueden prepararse por medio de un iniciador aniónico, preferiblemente un compuesto de organolitio, en un disolvente sustancialmente apolar. Pueden prepararse enteramente por el procedimiento denominado de polimerización en secuencia, por ejemplo en el que un compuesto mono-alquencil-aromático, un dieno conjugado y el u otro compuesto mono-
10 -alquencil-aromático, se añaden sucesivamente al iniciador presente en el disolvente.

15 Sin embargo es preferible que los copolímeros de bloque se preparen por el denominado procedimiento de unión, en el cual se forma un copolímero de dos bloques activos por polimerización en secuencia en una primera etapa de preparación y los copolímeros de dos bloques activos se combinan luego para formar un copolímero de múltiples bloques por medio de un agente de unión. El agente de unión empleado es polifuncional; por ejemplo bifuncional o trifuncional. Dependiendo de la valencia funcional del agente de unión elegido,
20 puede formarse un copolímero lineal de tres bloques o un copolímero de bloque ramificado en el cual se han unido 3, 4 o más de dos bloques.

25 Cuando se forman copolímeros de bloque ramificados la parte del medio que puede ser ramificada es un bloque elas-

tómero, y los bloques terminales están formados por bloques de polímero no elastómero. Los agentes de unión que pueden emplearse son bien conocidos en la técnica y ejemplos de agentes de unión adecuados son los monoésteres y diésteres de ácidos carboxílicos y alcoholes, poli-isocianatos, compuestos polihalogenados, poliepóxidos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, disulfuro de carbono, polialdehidos, poli-anhídridos, sulfuro de carbonilo y clorosilanos. Particularmente adecuados son los compuestos de silano y los compuestos de isocianato por ejemplo dialcohol-diclorosilano, mono-alcohol-triclorosilano y toluen-di-isocianato.

El bloque del medio del polímero de bloque puede derivarse de un dieno conjugado que está total o parcialmente hidrogenado, con lo cual se obtiene una resistencia al envejecimiento mejorada.

Ejemplos de los copolímeros de bloque que son particularmente adecuados para empleo de acuerdo con el presente invento y sus métodos de preparación están descritos con detalle en la patente británica Nº 1.189.767 y en la solicitud de patente británica Nº 38855/74.

Los copolímeros de bloque para empleo de acuerdo con el invento pueden tener un peso molecular dentro de un amplio intervalo. Los bloques de copolímero preferidos son aquellos que tienen bloques no elastómeros con un peso molecular medio desde 5.000 a 20.000, particularmente desde 7.500 a 17.000.

El peso molecular del bloque de polímero elastómero es menos crítico en cuanto a las propiedades del copolímero de bloque. Los mejores resultados se obtienen generalmente a un peso molecular medio entre 20.000 y 100.000, particularmente entre 30.000 y 75.000. Debe observarse que los pesos moleculares medios óptimos dados dependen de la estructura del copolímero de bloque resultante. Así el peso molecular óptimo del bloque elastómero será a menudo mayor en los polímeros ramificados que en los copolímeros de bloque lineales y puede ser por ejemplo entre 30.000 y 200.000.

El segundo componente esencial de las composiciones adhesivas de acuerdo con el invento es un polímero que contiene de uno a cinco preferiblemente de dos a tres y particularmente una media de 2 a 2,7 grupos isocianatos reactivos por molécula y que tiene un peso molecular medio entre 500 y 10.000. Estos polímeros pueden prepararse por reacción de un diisocianato con un polímero que contiene grupos reactivos. Polímeros particularmente adecuados son los productos de reacción de un diisocianato y un polímero que contiene de 2 a 5 grupos hidroxilo por molécula, preferiblemente 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula, y que tienen un peso molecular entre 500 y 10.000, en el cual los grupos hidroxilo están reemplazados por un radical diisocianato que contiene aún un grupo isocianato libre.

Estos polímeros con hidroxilo terminal pueden tener

un peso molecular medio entre 500 y 10.000, preferiblemente entre 1000 y 7.000 obteniéndose resultados particularmente buenos con un peso molecular entre 1.500 y 4.000. Ejemplos de polímeros que contienen grupos hidroxilo de los cuales pueden derivarse los polímeros que contienen grupos isocianato son los poliéteres con hidroxilo terminal, poliésteres con hidroxilo terminal basados en dioles y ácidos dicarboxílicos, polilactonas de hidroxilo terminal, poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo y preferiblemente polímeros y copolímeros telequéricos cauchoides que contienen grupos hidroxilo y basados en butadieno y/o isopreno y si se desea comonomeros monoolefínicamente insaturados por ejemplo estireno o acrilonitrilo. Se prefieren dichos polímeros y copolímeros telequéricos cauchoides porque proporcionan mejor resistencia al aceite para las capas de adhesivo finales que han de obtenerse. Ejemplos de polímeros que contienen grupos hidroxilo son polialcoholenglicoles, por ejemplo poli-etilenglicol, polipropilenglicol, politetrahidrofurano, copolímeros de óxido de etileno u óxido propileno; poliésteres basados en butadiol y ácido adípico; policaprolactona, polivalerolactona; copolímeros de acrilato de beta-hidroxi-etilo con acrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilamida, acrilonitrilo y estireno.

El diisocianato empleado puede ser cualquier diisocianato aromático o alifático, por ejemplo 2-4 o 2-6-toluen-

diisocianato, 4-4'-difenilmetano-diisocianato, hexametilendiisocianato, 4-4'-bifenilendiisocianato y 4-4'-diisocianato-diciclohexilmetano. Se prefieren los diisocianatos que contienen grupos isocianatos de diferente reactividad por ejemplo, toluen-diisocianato. Los polímeros que contienen grupos terminales con hidroxilo pueden hacerse reaccionar con los diisocianatos de una forma sencilla por calentamiento de ambos en un vehículo adecuado, si se desea en presencia de un catalizador conocido.

El vehículo empleado puede ser cualquiera de los vehículos líquidos empleados convencionalmente en la formulación de composiciones adhesivas y puede ser un disolvente para los constituyentes activos. Si las composiciones adhesivas del invento han de emplearse para pegar polímeros EPDM, se emplea preferiblemente un vehículo o mezcla de vehículos que humedece enteramente el caucho EPDM. En general dichos vehículos son de baja polaridad, por ejemplo, líquidos aromáticos por ejemplo benceno, tolueno, xilenos, clorobenceno o hidrocarburos clorados por ejemplo tetracloruro de carbono, diclorometano, tricloroetano y tricloroeteno, u otros vehículos conocidos tales como por ejemplo tetrahidrofurano, o mezclas de dos o más de tales vehículos. También es posible emplear mezclas con vehículos que son menos adecuados para la cola de EPDM, por ejemplo, una mezcla con ciclohexano o metilciclohexano, u otros vehículos alifáticos o ciclo-

alifáticos. Se obtienen buenos resultados en la cola EPDM cuando el vehículo empleado es tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, sus mezclas o con ciclohexano. Las composiciones adhesivas empleadas para pegar otros sustratos permite una elección más amplia de los vehículos, por ejemplo líquidos alifáticos o cicloalifáticos por ejemplo ciclohexano, pentametil-heptano, metiletilcetona o acetato de etilo, si se desea en combinación con otros vehículos. Se emplean preferiblemente vehículos que actúan como disolventes, especialmente cuando la composición adhesiva se emplea para pegar un sustrato EPDM, y que tiene una concentración de constituyentes activos inferior al 60% en peso. Se prefieren vehículos que tienen puntos de ebullición inferiores a 150°C.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con el invento pueden prepararse distribuyendo separadamente los componentes en porciones del vehículo seleccionado y por mezcla de las mezclas separadas así obtenidas, o haciendo reaccionar un diisocianato con una solución del polímero que contiene grupos hidroxilo en presencia de un copolímero de bloque elastómero. No son necesarios otros componentes para obtener adhesión apropiada, pero pueden añadirse si se desea. Ejemplos de tales otros componentes son agentes que aumentan la viscosidad, antioxidantes, pigmentos, compuestos que forman radicales libres cuando se calientan y poliisocianatos monómeros.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con el invento son muy sencillas de preparar. Una capa de la composición adhesiva puede aplicarse a las superficies que han de unirse, por ejemplo por frotación, inmersión o pulverización, después de lo cual las superficies se exponen al aire durante un período de tiempo que varía desde unos pocos segundos hasta aproximadamente media hora, por ejemplo 5 segundos a 25 minutos, en particular 1 a 10 minutos, y luego se unen. La adhesión inicial es excelente de modo que no es necesario sujetar las superficies frotadas durante un largo período de tiempo. La capa del adhesivo de cola llega a endurecerse completamente después de 2 a 3 días a temperatura ambiente, o después de aproximadamente 1 hora a 80°C.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con el invento son adecuadas para unir sustratos de material relativamente polar, por ejemplo, metal, lana, cuero, polilcloruro de vinilo, poliuretanos, poliacrilatos, poliésteres, algodón y papel, y es particularmente adecuado para pegar cauchos de EPDM si el copolímero de bloque termoplástico y elastómero consiste en bloques no elastómeros derivados del α -metilestireno, o α -metilestireno con menos del 10% de otros monómeros vinílicos, por ejemplo estireno. El empleo de copolímeros de bloque termoplásticos y elastómeros que consisten en bloques de α -metilestireno no elastómeros y bloques de butadieno elastómeros hace posible obtener composiciones adhesivas que

son significativamente superiores a los adhesivos conocidos previamente para pegar caucho de EPDM en adhesión inicial, adhesión final y resistencia a la acción de altas temperaturas y envejecimiento. Pueden emplearse para pegar artículos hechos de caucho de EPDM unos con otros, o para pegar caucho de EPDM con otros sustratos que son más fáciles de pegar por ejemplo metal, capas de barniz, poli.(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo) plastificado. Pero cuando ha de pegarse PVC plastificado con un alto contenido de plastificante, se recomienda proteger el PVC de la emigración del plastificante por medio de una capa protectora de poli(metacrilato de metilo) y/o poli(cloruro de vinilo) clorado. Los cauchos de EPDM con un bajo contenido de cargas y aquellos con un alto contenido de cargas pueden pegarse excelentemente por medio de unas composiciones adhesivas de acuerdo con el invento que contiene copolímeros de bloque termoplásticos y elastómeros basados en α -metilestireno y butadieno.

Un adhesivo excelente para el caucho de EPDM puede obtenerse preparando una solución que contiene un disolvente o mezcla de disolventes que humedezca enteramente el EPDM, un copolímero de bloque termoplástico y elastómero de la fórmula $AB(A)_n$, donde n es preferiblemente un número de 1 a 3, A representa un bloque de polímero no elastómero que consiste total o principalmente en unidades de α -metilestireno, y B un bloque de polímero elastómero que consiste en unidades de

butadieno y/o isopreno, y el polímero elastómero que contiene preferiblemente dos o tres grupos isocianatos por molécula de polímero y que tiene un peso molecular entre 1.500 y 4.000, conteniendo el copolímero de bloque y el polímero grupos isocianatos y juntos constituyen preferiblemente del 20 al 35% en peso de la solución y siendo la cantidad de polímero que contiene y grupos isocianatos del 5% al 15% en peso basada en el copolímero de bloque.

El invento se describe e ilustra particularmente en la presente memoria por los ejemplos siguientes.

A. Los ensayos descritos en lo que sigue se llevaron a cabo con composiciones adhesivas que contenían copolímeros de bloque termoplásticos expuestos en la Tabla I

Tabla I

Referencia	Composición	Agente de unión	Índice de fusión a 190°C; 10 Kg	Rigidez al 30% en ₂ Kg/cm	Resistencia a la tracción Kg/cm ²	Alargamiento en la rotura %	
5	T-1	S-B-S*)	desconoci- do	0,25	21	212	1000
	T-2	S-I-S*)	desconoci- do	aproxima- damente 24	8	136	1410
10	T-3	α-MS-B- -α-MS *)	acetato de amilo	2,5	26	289	910
	T-4	id	diamildicloro	1,4	42	331	670
	T-5	id	monoamil- triclora silano	0,33	50	320	570
15	T-6	id	tetracloro- ruro de estaño	aproxima- damente 5	28	246	710
20	T-7	id	toluena di-isocia- nato	4	20	240	1200

*) S= estireno

B = butadieno

I = isopreno

α-MS = α-metilestireno.

25

B. Los ensayos se llevaron a cabo con composiciones adhesivas que contenían uno de los polímeros que contiene grupos isocianato de referencia M-lam-6. Los polímeros M-la M-5 se obtuvieron por reacción del toluen-diisocianato con los polímeros que contienen grupos hidroxilo expuestos en la Tabla 2.

Tabla 2

Referencia	Polímero que contiene grupos OH	Valencia funcional de OH	Contenido de OH mg-eq/g.
M-1	poli(caprolactona-diol) lineal, peso molecular 2000	2	1,0
M-2	Copolímero de butadieno-acrilonitrilo 85/15	2,1-2,6	0,70
M-3	copolímero butadieno-estireno 75/25	2,1-2,6	0,75
M-4	polibutadieno	2,1-2,6	0,75
M-5	copolímero de acrilato de butilo, estireno, metacrilado de metilo y acrilato de β -hidroxietilo	-	1,12
M-6	isocianato-poliéter con isocianato terminal con un contenido de isocianato de aproximadamente 4,1%		

Los polímeros M-1 a M-5 se prepararon disolviendo el polímero con hidroxilo terminal y toluen-diisocianato en tolueno anhidro hasta un contenido de 50%. La cantidad de toluen-diisocianato empleada fue tal que justamente todos los grupos hidroxilo se convirtieron en radicales diisocianatos que contenían todavía un grupo isocianato libre, preferiblemente 1-1,1 moles-equivalentes por grupo hidroxilo. La conversión se completó después de calentamiento a 115°C durante una hora con agitación y con exclusión del agua por una atmósfera de nitrógeno.

C. Las composiciones adhesivas se obtuvieron preparando primeramente una solución al 25% en peso de un copolímero de bloque termoplástico en tolueno anhidro u otro disolvente y luego añadiendo una cantidad de solución del polímero que contenía los grupos isocianatos, de modo que se obtuviera la relación en peso deseada entre el copolímero de bloque y el polímero que contiene grupos isocianato.

D. Los sustratos empleados fueron muestras que medían 15 x 1 x 2,5 cm y hechas de productos comercial EPT negro (cargado con negro de humo) o blanco (cargado con yeso) obtenido del producto de marca registrada KELTAN 512, y artículos perfilados hechos de caucho esponjoso EPT y que tienen una sección transversal de 2,5 cm². Se emplearon también muestras de 25 x 0,2 x 5 cm de poli (cloruro de vinilo) plastificado (100 partes de PVC, 60 partes de ftalato

de dioctilo y 40 partes de yeso), que se habían revestido con una mezcla de poli(metacrilato de metilo) y después con PVC clorado con el fin de evitar la emigración del plastificante. Se emplearon también muestras de acero de 25 x 5 cm que se habían revestido con una laca a base de acrilato comercialmente asequible.

E. Los ensayos se llevaron a cabo desengrasando las superficies que han de pegarse con tricloroetano o tolueno y recubriéndolas con una capa delgada de cola por frotamiento o inmersión. Los sustratos se expusieron al aire durante algún tiempo (6 minutos, a no ser que se diga otra cosa) e inmediatamente se pusieron uno encima del otro y se presionó con un rodillo durante un corto tiempo, después del cual la combinación se endureció a temperatura ambiente durante 3 días.

La resistencia al pegamiento de los sustratos encolados se determinó por medio de un hueco de ensayo Instron a 20°C a no ser que se diga otra cosa). Las muestras pegadas a tope se estiraron longitudinalmente; el PVC plastificado con EPT a través de un ángulo de 180°, y el acero barnizado encolado con EPT se une por un ángulo de 90°.

Ejemplo 1

Caucho esponjoso negro se pego a PVC plastificado por medio de una composición adhesiva que consistía en una

solución al 30% en tolueno de T-7 y M-2 en una relación en peso T-7/M-2 de 90/10.

Los resultados se expresan en la Tabla 3

Tabla 3

Endurecido a 20°C	Fuerza de despegado en kg/2,5 cm						Temperatura durante la medida	
	tiempo libre durante el encolado, en minutos							
	1	3	5	6	7	10		
10	1 minuto	0,10	0,58	1,20	1,03	1,15	0,80	-
	1 hora	-	-	-	4,63	-	-	-
	5 horas	-	-	-	7,90*	-	-	-
15	24 horas	-	-	-	8,00*	-	-	-
	72 horas	6,90*	7,65*	8,00*	9,50*	6,50*	6,40*	-
	72 horas				5,15			50°C
	72 horas				2,15			70°C
20	72 horas				1,10			90°C

Cuando un valor de fuerza de despegado se marca con un asterisco en la Tabla 3 y en las tablas siguientes, solamente ocurre rotura en el sustrato EPT. Por consiguiente, la resistencia del adhesivo de la capa de cola es mayor que el valor

Tabla 5

5	Endurecido a 20°C durante	Fuerza de despegado en kg/2,5 cm					
		tiempo libre durante el encolado, en minutos					
		1	3	5	6	7	10
	1 hora	-	-	-	1,20	-	-
	5 horas	-	-	-	2,38	-	-
10	24 horas	-	-	-	3,75	-	-
	72 horas	5,20	4,60	4,0	3,90	4,15	4,50

15 Las muestras completamente endurecidas que se habían encolado con un tiempo libre de 6 minutos mostraron una fuerza de despegado de 1,58 kg/2,5 cm a 50°C, de 0,38 kg/2,5 cm a 70°C, y de 0,06 kg/2,5 cm a 90°C.

La cola es adecuada para pegar por ejemplo PVC a ABS, pero es menos adecuada para pegar caucho de EPDM.

20 Ejemplo III

25 Caucho de EPDM esponjoso blanco se pegó a PVC plastificado por medio de la solución de cola empleada en el Ejemplo I, pero en este caso se empleó como disolvente una mezcla de tolueno y ciclohexano 70/30. Los resultados se recogen en la Tabla 6.

Tabla 6

Endurecido a 20°C	Fuerza de despegado en kg/2,5 cm					
	tiempo libre durante el encolado, en minutos					
	1	3	5	6	7	10
1 minuto	0,60	0,70	0,63	1,28	1,05	0,90
72 horas	7,55*	8,00*	7,50*	-	6,85*	6,70*

Ejemplo IV

Caucho de EPDM esponjoso negro se pegó a placas de acero barnizadas por medio de la cola empleada en el Ejemplo III. Después de un endurecimiento de 3 días la fuerza de despegado era de 10,85* kg/2,5 cm a 20°C, 5,25 kg/2,5 cm a 50°C, 3,10 kg/2,5 cm a 70°C y 1,00 kg/2,5 cm a 90°C.

Después del envejecimiento a 70°C en aire durante 7 días las muestras tenían todavía una fuerza de despegado de 6,10* kg/cm², y después de envejecimiento a 70°C en agua durante 7 días una fuerza de despegado de 5,90* kg/2,5 cm.

Ejemplo V

Artículos perfilado de EPDM esponjoso negro se pega-

ron a tope por medio de la cola empleada en el Ejemplo I, siendo la superficie de contacto de $2,2 \text{ cm}^2$. Los resultados se recogen en la Tabla 7.

5 Tabla 7

Endurecido a 20°C para	Fuerza de tracción hasta la rotura, en $\text{kg}/2,2 \text{ cm}^2$					
	Tiempo libre durante el encolado en minutos					
	1	3	5	6	7	10
10 1 minuto	0,80	2,50	4,70	5,20	6,20	4,00
1 hora	18,80	19,00	13,20	14,20	9,20	-
24 horas	23,40	29,50	29,00	25,40	15,00	-
15 72 horas	25,50*	32,50	27,00	28,90	21,00	-

Por consiguiente, la cola de EPDM de acuerdo con el invento es adecuada para artículos perfilados pegados a tope, que hasta ahora requerían el empleo de colas de cianacrilato que son caras y difíciles de tratar.

Ejemplo VI

Se repitió el Ejemplo V con solución de cola que tenía concentraciones de 25 y 30% en peso.

Después de un tiempo libre de 6 minutos y un endurecimiento durante 3 x 24 horas a 20°C, se midió la fuerza de tracción a diversas temperaturas. Los resultados de las medidas se recogen en la Tabla 8.

5

Tabla 8

10

Temperatura de la medida	Fuerza de tracción hasta la rotura, en Kg/2,2 cm ²	
	Solución al 25%	Solución al 30%
20°C	39,3	34,8
50°C	33,2	19,4
70°C	24,8	16,9
90°C	18,7	15,0

15

Después que la unión por encolado hecha con la composición adhesiva al 30% envejeció en aire o en agua a 70°C, se midieron los valores (a 20°C), y se recogen en la Tabla 9.

20

25

Tabla 9

	Tiempo de en- vejecimiento	Fuerza de tracción hasta la rotura, en kg/2,2 cm ²	
		aire	agua
5	24 horas	42,5	41,0*
	2 x 24 horas	43,2	44,4*
	3 x 24 horas	48,9*	45,6*
	5 x 24 horas	>50* 1)	45,5*
10	7 x 24 horas	>50* 1)	>50* 1)
	14 x 24 horas	39,8*	43,7*

1) límite superior del banco

15 Ejemplo VII

Caucho de EPDM esponjoso negro se pegó a PVC plastifi-
cado con empleo de soluciones en tolueno de copolímero de bloque
T-7 y polímero que contenía grupos isocianatos M-3 con diversas
relaciones T-7/M-3.

20

El despegado se llevó a cabo a 20°C (después de en-
durecimiento de 3 días a 20°C, seguido por envejecimiento en
agua a 70°C).

Los resultados se recogen en la Tabla 10

25

Tabla 10

	Relación T-7/M-3	Apreciación de la adhesión
5	95/5	rotura solamente en el sustrato de EPDM
	90/10	rotura solamente en el sustrato de EPDM
	80/20	rotura parcial en el sustrato de EPDM, separación parcial entre la capa de cola y la superficie de sustrato.
10	60/40	rotura en la capa de cola y separación entre la capa de cola y la superficie de sustrato.
	40/60	rotura en la capa de cola a una fuerza de despegado relativamente baja
	0/100	rotura en la capa de cola a fuerzas bajas.

15

Ejemplo VIII

El caucho de EPDM esponjoso negro se pegó a PVC con el empleo de colas de diversas composiciones y también, con el fin de comparación, solamente con soluciones de un copolímero de bloque termoplástico. Las colas contenían 25-30% en peso de componentes activos, siendo el disolvente tolueno. La adhesión se determinó cualitativamente por medio de los ensayos de tracción después de endurecimiento durante 3 días a 20°C (H), y después de endurecimiento durante 3 días más enveje

cimiento durante 3 días en aire (A) o agua (W) de 70°C.

Los resultados se recogen en la Tabla 11.

Tabla 11

	A copolímero de blo- que termoplástico	B polímero con grupos isocianato	relación A/B	Clasificación de la adhe- sión		
				H	W	
5	T-1	M-3	90/10	m	s	s
	T-1	M-2	90/10	m	s	s
10	T-1	-	-	s	s	s
	T-2	M-3	90/10	m	s	s
	T-2	M-2	90/10	m	s	s
	T-2	-	-	s	s	s
	T-3	M-3	90/10	g	g	g
15	T-3	M-2	90/10	g	g	g
	T-3	-	-	g	m	s
	T-4	M-3	90/10	g	g	g
	T-4	M-2	90/10	g	g	g
	T-4	-	-	g	m	s
	T-5	M-3	90/10	g	g	g
	T-5	M-2	90/10	g	g	g
	T-5	-	-	g	m	s
	T-6	M-3	90/10	g	g	g
	T-6	M-2	90/10	g	g	g
25	T-6	-	-	g	m	s

Tabla 11(Continuación)

5	A copolímero de blo- que termoplástico	B polímero con grupos isocianato	relación A/B	Clasifica- ción de la adhesión		
				H	U	
	T-7	M-3	90/10	g	g	g
	T-7	M-2	90/10	g	g	g
10	T-7	-	-	g	m	s
	T-7	M-1	90/10	g	g	g
	T-7	M-4	90/10	g	g	g
	T-7	M-5	90/10	g	g	g
	T-7	M-6	90/10	g	g	g

15

Leyenda de la Tabla:

g = resistencia adhesiva buena; rotura solamente en el sustrato de EPDM.

m = resistencia adhesiva moderada; rotura parcial en el sustrato, separación parcial entre la capa de cola y el sustrato.

20

p = resistencia adhesiva pobre; solamente separación entre la capa de cola y el sustrato.

Ejemplo IX

25

Con fines de comparación el caucho de EPDM esponjoso

negro se pegó a PVC plastificado empleando colas de caucho comercialmente disponibles en condiciones establecidas como las mejores por el fabricante. La resistencia al despegado se determinó después de endurecimiento de 3 días a 20°C.

5 Los resultados se expresan en la Tabla 12.

Tabla 12

10	fuerza de despegado kg/2,5 cm	tipo de cola	marca registrada y fabricante
	1,7	cola de neopreno	Novaflex 58 Titan, fabricado por CIC
	1,5	cola de neopreno	Frencken 1000, fabricado por Frencken
15	1,8	cola de poliuretano	Sabaplast T-70, fabricado por Saba
	0,7	40% de poliuretano en tolueno	Estane 5710, fabricado por Goodrich
20	3,0	100 partes de caucho de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo/ Hycar MTBN fabricado por Ciago + 80 partes de poliémida (Versamid 140) y 80 partes de poliepóxido (EPIKOTE 828).	

25 En todos los casos hay separación entre el caucho y la capa de cola.

Ejemplo X

Caucho de EPDM esponjoso se pegó a sustratos diferentes por medio de una solución al 20% en peso de copolímero de bloque T-7 y polímero M-2 que contenía grupos isocianato (relación T-7/M-2 = 90/10) en una mezcla de tolueno y hexano (10/90). El tiempo libre fue de 6 minutos, el tiempo de endurecimiento de 72 horas a 20°C. Se obtuvieron los resultados siguientes:

	Sustrato	fuerza de despegado en kg/2,5 cm
10	nylon-6	12,2
	policarbonato	6,5
	ABS	10,0
	poli(tereftalato de butileno)	10,0
15	película de EPDM con un alto contenido de cargas (200 partes de negro de humo y 100 partes de aceite.)	5,0

Ejemplo XI

Caucho de EPDM esponjoso se pegó a placas de acero barnizadas por medio de la cola descrita en el Ejemplo IX (tiempo libre 6 minutos, endurecimiento 72 horas a 20°C). La resistencia al despegado fue de 10,8 kg/2,5 cm. Cuando se empleó

una solución al 20% de T-7 en tolueno-ciclohexano (10/90) se encontró una resistencia al despegado de 5,0 kg/2,5 cm.

5

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para unir dos superficies, aplicando a al menos una de dichas superficies una composición adhesiva, exponiendo dicha superficie al aire durante un tiempo limitado y uniendo luego las superficies, caracterizado porque la composición adhesiva comprende un disolvente o mezcla de disolventes, que tiene disuelto un copolímero de bloque termoplástico y elastómero del tipo $AB(A)_n$, en donde

25

A representa bloques de polímero no elastómeros terminales, B un bloque de polímero elastómero y n un número entre 1 y 10, y un polímero que contiene de 2 a 5 grupos isocianato reactivos por molécula y que tiene una cadena de polímero con un peso molecular entre 500 y 10.000.

5

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que en dicha fórmula del copolímero de bloque n tiene un valor de 1 a 3.

10

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª o 2ª, en el que en dicha fórmula del copolímero de bloque, A es un bloque de polímero terminal de un compuesto mono-alquil-aromático y B un bloque de polímero ramificado o no ramificado de un dieno conjugado.

15

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicho copolímero de bloque y dicho polímero están presentes juntos en estado disuelto en dicho diluyente en una cantidad de 5% a 60% en peso referida al peso total de la composición.

20

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que dicho copolímero de bloque y dicho polímero están presentes juntos en una cantidad del 15% al 35% en peso.

25

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que dicho polímero que contiene grupos isocianato está presente en una cantidad de 5% a 40% en peso referida a dicho copolímero de bloque.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que dicho polímero está presente en una cantidad desde 5% a 15% en peso.

5 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la cadena de polímero del polímero que contiene grupos isocianato tiene un peso molecular entre 1.000 y 7.000.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el que dicha cadena de polímero del polímero tiene un peso molecular entre 1.500 y 4.000.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que el polímero que contiene grupos isocianato tiene dos o tres grupos isocianato libres por molécula.

15 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el polímero que contiene grupos isocianato es el producto de reacción de un diisocianato y un polímero que contiene 2 o 3 grupos hidroxilo por molécula, en el cual los grupos hidroxilo de dicho producto de reacción han sido reemplazados por radicales diisocianato que aún contienen un grupo diisocianato reactivo.

20 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª, en el que el polímero que contiene grupos isocianatos es el producto de reacción de un diisocianato y un homopolímero o copolímero telequérico cauchoide que contiene

25

dos o tres grupos hidroxilo por molécula y está basado en uno o más dienos alifáticos conjugados y opcionalmente uno o más comonómeros copolimerizables olefínicamente insaturados.

5 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que dicho copolímero de bloque elastómero es uno en que A es un bloque de polímero terminal no elastómero que consiste total o principalmente de unidades de α -metilestireno, y B un bloque de polímero elastómero ramificado o no ramificado que consiste en unidades derivadas de uno o varios dienos conjugados.

10 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª, en el que dichas unidades de α -metilestireno tienen un peso molecular medio entre 7.500 y 17.000 y B es un bloque de polímero elastómero ramificado o no ramificado derivado de unidades de butadieno, que tiene un peso molecular medio entre 30.000 y 75.000.

15 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en donde dicho vehículo líquido es un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo clorado de C_1-C_4 o tetrahidrofurano.

20 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una superficie consiste en un caucho EPDM.

25 17ª.- Un procedimiento para unir dos superficies.

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 20. MAY 1976
P.A.

10

Fernando de Elizaburu

Por Poder.



15

20

25