



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 AI
	21	45 1 187	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		2-9-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
609,996	3-9-75	- USA.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09K	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MASTIQUE ADHESIVO CON MAYOR ESTABILIDAD DE ALMACENAMIENTO.		
71 SOLICITANTE (S)		
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Wilmington, Delaware 19898- Estados Unidos.		
72 INVENTOR (ES)		
Ralph Leroy Poskitt, de nacionalidad estadounidense, el cual ha cedido sus derechos a la Compañía solicitante		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

P.P.

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Se produce un mastique adhesivo estable en almacenamiento mezclando un látex de neopreno con un contenido en gel del 60 % como mínimo y un látex de neopreno donde el polímero es por lo menos casi completamente soluble en tolueno y combinando la mezcla con un disolvente orgánico del neopreno, no miscible con agua, hasta que se obtiene una dispersión del tipo de agua en aceite. La viscosidad y/o la estabilidad en almacenamiento del mastique puede ser aumentada mediante la adición de agua al mismo.

10

COMPENDIO DE LA INVENCION

15

Esta invención se refiere a un mastique adhesivo adecuado para uso en la preparación de baldosines, baldosas y similares, con mayor estabilidad en almacenamiento que los conocidos anteriormente.

20

25

Se sabe como producir mastiques adhesivos a partir de látex de neopreno combinando un disolvente del neopreno no miscible con agua con el látex, en presencia de un agente tensoactivo catiónico o anfótero. Este procedimiento ha sido descrito y reivindicado en la patente estadounidense 3.878.154, concedida el 15 de Abril de 1975 a R.W. Keown. Los mastiques adhesivos preparados por el procedimiento de Keown, aunque son satisfactorios cuando se utilizan poco después de la producción, no son suficientemente estables para que puedan ser almacenados durante largos periodos de tiempo; por ejemplo, estos adhesivos

1 no resultan satisfactorios cuando se almacenan durante 3 se-  
manas a 50°C.

5 Esta invención proporciona un procedimiento para la  
preparación de un mastique adhesivo que es suficientemente  
estable en almacenamiento a 50°C durante 6 semanas o más,  
conservando todavía su utilidad.

10 El látex de neopreno utilizado en el procedimiento de  
esta invención es una mezcla de un látex en forma de gel con  
elevado contenido en sólidos y un látex en forma de sol con  
elevado contenido en sólidos. El término "látex en forma de  
gel" significa que por lo menos el 60 % en peso del polímero  
de neopreno en el látex es insoluble en tolueno. El término  
"látex en forma de sol" significa que el polímero de neopreno  
es por lo menos casi completamente soluble en tolueno. Prefe-  
15 riblemente, el látex en forma de sol es completamente soluble  
en tolueno pero un látex en forma de sol puede contener hasta  
alrededor del 15 % en peso de polímero de neopreno insoluble  
y ser todavía satisfactorio. El polímero del látex en forma de  
sol debe tener una viscosidad Mooney (ML-2,5, 100°C) de 30 a  
20 45. La relación ponderal de polímero del látex en forma de  
gel a polímero del látex en forma de sol debe estar compren-  
dida entre 60/40 y 40/60. La mezcla de látex debe tener un  
contenido en sólidos (es decir, un contenido en neopreno) com-  
prendido entre 50 y 65 % en peso. Normalmente el látex en for-  
25 ma de sol y el látex en forma de gel tienen un contenido en

1 sólidos entre 50 y 65 % pero es posible obtener un producto satisfactorio utilizando un material de partida fuera de estos límites siempre que el contenido en sólidos de la mezcla esté comprendido entre 50 y 65 % en peso.

5 Después la mezcla de látex se combina con un disolvente orgánico del neopreno, no miscible con agua, conteniendo una carga inerte y una resina promotora de la adhesión disuelta. El disolvente del neopreno no miscible con agua puede ser cualquier disolvente o mezclas de disolventes en los

10 que el neopreno no reticulado sea soluble hasta una proporción de 10 partes en peso o más por cada 100 partes de disolvente y que no sea soluble en agua en una proporción de 5 partes en peso o más por 100 partes de agua. Los disolventes preferidos son los que tienen un parámetro de solubilidad comprendido entre 8 y 9,5 y un índice de puentes de hidrógeno

15 entre 2 y 5,5, siendo determinados ambos valores en la forma descrita en el boletín comercial "Du Pont Elastomers in Adhesives" en el artículo de J.F. Hagman titulado "Solvent Systems for Neoprene-Predicting Solvent Strength", Marzo 1964. Son

20 disolventes útiles representativos el benceno, tolueno, xileno, trementina y mezclas de tolueno y ciclohexano, preferiblemente en la relación de 60 a 40 en volumen. Es preferible que la cantidad de disolvente no miscible con agua sea tal que el contenido total de sólidos de la composición de

25 mastique esté comprendido entre 15 y 80 % en peso y sea por

1 lo menos igual, en peso, a la cantidad de neopreno presente.

La resina promotora de la adhesión puede ser seleccionada entre centenares de resinas conocidas en la técnica. Son ejemplos representativos los terpenos, resinas terpeno-fenólicas, resinas de cumarona-indeno, resinas de cumarona-indeno modificadas con resinas fenólicas, resinas fenólicas modificadas con resinas de madera, resinas de madera modificadas, ésteres de resinas y ésteres de pentaeritritol. Las resinas preferidas son las que contienen grupos funcionales carboxilo libre o hidroxilo fenólico, tales como las resinas fenólicas modificadas con resina de madera, las resinas de madera modificadas y las resinas terpeno-fenólicas y sus productos de reacción con óxido magnésico. La cantidad de resina utilizada no es crítica pero generalmente está comprendida entre 10 y 200 partes por 100 partes de neopreno, siendo todas las cantidades en peso, y siendo la cantidad preferida la de 20-60 partes.

Se necesitan cargas en esta invención y puede utilizarse cualquier carga de utilidad convencional en la técnica de mastiques y adhesivos. Entre las cargas adecuadas se encuentran la arcilla, el carbonato cálcico, la tierra de diatomeas, la harina de sílice y el negro de humo. La cantidad de carga está comprendida generalmente entre 50 y 300 partes por 100 partes en peso de neopreno. Habitualmente la cantidad de carga varía con el disolvente, aumentando a medida que aumenta

1 la cantidad de disolvente. Normalmente el negro de humo se utiliza solo para colorear a bajas concentraciones comprendidas entre 3 y 10 partes pero si se desea puede utilizarse en mayores cantidades.

5 En la formulación de mastiques se incluyen otros ingredientes de formulación, tales como óxidos de cinc y magnesio, antioxidantes y agentes vulcanizantes para mejorar las propiedades físicas y la duración de la unión adhesiva resultante del uso del mastique. Estos materiales son los empleados convencionalmente en la tecnología del látex de neopreno.

10 Los látex en forma de sol y de gel pueden ser preparados por técnicas conocidas. La principal diferencia en el método de preparación de un látex de gel de un látex de sol es que se emplea una mayor cantidad de agente de transferencia de cadena para producir el látex en forma de sol. Los agentes de transferencia de cadena adecuados son el disulfuro de dietilxantógeno y el tridecilmercaptano. Los látex en forma de sol y de gel pueden ser preparados polimerizando directamente el látex hasta un elevado contenido en sólidos, por métodos conocidos en la técnica, o los látex pueden prepararse a un contenido menor en sólidos y después descremarse para producir látex de alto contenido en sólidos.

15 El procedimiento de producción del mastique adhesivo puede ser resumido como sigue:

25 El procedimiento para la preparación de un mastique

1 adhesivo con mayor estabilidad de almacenamiento consiste en  
(A) mezclar un látex de neopreno de alto contenido en sólidos,  
con un contenido en gel insoluble en tolueno del 60 % como  
mínimo y un látex de neopreno donde el polímero es por lo me-  
5 nos casi completamente soluble en tolueno, teniendo el neopré  
no del látex que es por lo menos casi completamente soluble  
en tolueno una viscosidad Mooney (ML-2,5, 100°C) de 30 a 45,  
siendo la relación de neopreno del látex que es por lo menos  
casi completamente soluble en tolueno a neopreno del látex  
10 que tiene un contenido en gel insoluble en tolueno del 60 %  
como mínimo, de 60/40 a 40/60, para formar una mezcla con un  
contenido en sólidos comprendido aproximadamente entre 50 y  
65 % en peso, (B) combinar dicha mezcla con un disolvente  
orgánico del neopreno, no miscible con agua, que contiene una  
15 carga inerte y una resina disuelta promotora de la adhesión  
hasta que la viscosidad de la mezcla aumenta hasta los lími-  
tes propios del mastique y se obtiene una dispersión del ti-  
po de agua en aceite.

El procedimiento puede llevarse a cabo en presencia  
20 de agentes tensoactivos anfóteros o catiónicos del tipo y en  
las cantidades descritas en la patente de Keown, pero no son  
necesarios los agentes tensoactivos para obtener un producto  
satisfactorio. El agente tensoactivo preferido es una mezcla  
de amina grasa polioxietilada y oleato de sorbitol polioxieti-  
25 lado.

1            Después de que se ha combinado la mezcla de látex  
y disolvente no miscible con agua para formar un mastique,  
la viscosidad y/o la estabilidad en almacenamiento del masti-  
5            que pueden ser mejoradas mediante la adición de agua segui-  
da de nueva mezcla. La cantidad de agua agregada en este mo-  
mento puede variar entre 0 y hasta unas 40 partes en total  
por 100 partes de la dispersión del tipo de aceite en agua.  
Preferiblemente se añaden entre 5 y 30 partes de agua.

10           En los siguientes ejemplos, todas las partes y por-  
centajes se dan en peso salvo indicación en contrario y todas  
las temperaturas en grados centígrados.

EJEMPLOS

Preparación de látex

15           Se preparan dos emulsiones de cloropreno en agua uti-  
lizando las siguientes recetas:

<u>Solución de cloropreno</u>	<u>Partes</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Cloropreno	100	100
Acido líroleico dimerizado (a)	1,72	1,72
20           Resina de madera desproporcionada (b)	0,15	0,15
4-Terc-butilcatecol (90 %)	0,008	0,008
Disulfuro de dietilxantógeno	0,10	-
Tridecilmercaptano primario	+	0,38

25

-----

1

Partes	
A	B

Solución acuosa

	Agua	57	57
5	Sal potásica de condensado de formaldehído y ácido alquilnaftalensulfónico (c)	0,91	0,91
	Hidróxido potásico	1,10	1,10
	Dextrosa	0,10	0,10
	Sulfito potásico	0,10	0,10
10	(a) Esencialmente un ácido dibásico C <sub>36</sub> resultante de la polimerización de ácido linoleico. El contenido en dímero es alrededor del 75 %, el contenido en trímero es alrededor del 22 % y el contenido en monómero es alrededor del 3 %. Se encuentra en el mercado con el nombre de "Empol 1022"		
15	de las Emery Industries, Inc.		
	(b) Resina de madera desproporcionada, que puede obtenerse de la Hercules, Inc., Resin 3003, que ha sido parcialmente neutralizada con carbonato potásico y tiene un índice de acidez de 157. 1,9 partes de esta resina son equivalentes		
20	a 1,76 partes de resina ácida libre.		
	(c) El material utilizado es "Daxad 11 KLS" suministrado por W.R. Grace & Co. Es la sal potásica del condensado de formaldehído y ácido alquilnaftalensulfónico; es estable en presencia de ácidos y álcalis débiles; prácticamente no		
25	presenta ninguna tendencia a formar espuma y tiene un pH		

1 (solución al 1 % a 72°F, 22°C) de 7 a 8,5. Las partes se basan en el ingrediente activo.

5 La polimerización se realiza a 45°C en atmósfera de nitrógeno mediante la adición, cuando sea necesario, de una solución acuosa que contiene 2,5 % de persulfato potásico y 0,06 % de 2-antraquinonsulfonato sódico. Durante las últimas fases de la polimerización, se utiliza una solución de catalizador de concentración doble. Cuando la polimerización ha progresado hasta el 89 % de conversión, se interrumpe la polimerización agregando 0,02 partes de 4-terc-butilcatecol y 0,02 partes de fenotiazina en una emulsión toluénica que contiene un 1 % de cada uno. Finalmente se añaden 2,5 partes de una solución acuosa que contiene 35 % de la sal potásica de resina de madera desproporcionada ("Dresinate" 91, Hercules, Inc.) y el cloropreno que no ha reaccionado se destila del látex con vapor de agua.

10

15

Después de la destilación, el látex A tiene un contenido en sólidos no volátiles del 59 % y contiene un polímero que es insoluble en tolueno hasta un 79 %.

20 Después de la destilación, el látex B tiene un contenido en sólidos no volátiles del 59 % y contiene un polímero con una viscosidad Mooney (ML-2,5, 100°C) de 39 y es esencialmente soluble por completo en tolueno.

25 Se disuelven 50 g de una resina hidrocarbonada con un punto de fusión de 100°C ("Picco" 6100, Hercules, Inc.), 10 g

1 de una resina terpeno-fenólica modificada con un punto de  
fusión de 150°C ("Durez" 12603, Hooker Chemical Corp.), 30 g  
de una resina terc-butilfenólica-formaldehído (CKM 1634,  
Union Carbide Corp.), 2 g de 2,2'-metilen-bi(4-metil-6-terc-  
5 butilfenol) y 3 g de una mezcla de amina grasa polioxieta-  
da y oleato de sorbitol polioxietilado (Atlas G 2090, ICI United  
States, Inc.) en 9 g de agua en una mezcla de 70 g de tolueno,  
140 g de hexano y 140 g de acetona. A la solución de resinas  
obtenida se añaden 4 g de óxido magnésico, 5 g de óxido de  
10 cinc y 140 g de bentonita y la mezcla se agita hasta que la  
bentonita está bien mojada con la solución.

A la mezcla previamente preparada de solución de re-  
sina, óxido magnésico, óxido de cinc y bentonita, contenida en  
un bote de pintura de un cuartillo (1,136 l) se agrega con  
15 suave agitación una mezcla de 83 g de látex A y 83 g de látex  
B, que ha sido bien mezclada para garantizar su homogeneidad.  
Inmediatamente el bote de pintura se cierra herméticamente y  
se sacude en un sacudidor de pintura durante 5-10 minutos y  
finalmente se añaden con agitación 50 g de agua. La composi-  
20 ción viscosa de mastique así obtenida está lista para uso co-  
mo adhesivo o sellador y presenta una reología de aplicación y  
unas propiedades adhesivas excepcionalmente buenas.

La reología de aplicación constituye un juicio cualita-  
tivo basado en la facilidad de aplicación manual del mastique  
25 a una superficie vertical con una espátula y en la resistencia

1 del mastique aplicado a fluir sobre la superficie vertical  
bajo la acción de la gravedad, fenómeno denominado "desplome".  
El mastique preparado en este ejemplo presenta excelente re-  
5 sistencia al desplome pero la facilidad de aplicación a espá-  
tula es tal que se considera que un operario experto puede  
terminar una jornada completa de trabajo sin estar desusada-  
mente fatigado.

El mastique preparado con se ha descrito antes se in-  
troduce dentro de un bote de pintura herméticamente cerrado  
10 en una estufa de 50°C y se determina su estabilidad en almace-  
namiento a esta temperatura al cabo de 2, 3, 4 y 6 semanas  
inspeccionando la separación de fases y evaluando la reología  
de aplicación. El mastique preparado por el procedimiento antes  
descrito presenta una excelente estabilidad al almacenamiento  
15 a 50°C durante 6 semanas, no presentando ninguna separación de  
fases y poco o ningún cambio en la reología de aplicación.

Cuando se repiten los ejemplos utilizando unas rela-  
ciones de látex A a látex B de 91 g:75 g y 75 g:91 g, respec-  
tivamente, se obtienen de forma similar unos mastiques con  
20 buena reología inicial de aplicación y buena estabilidad en  
almacenamiento.

Sin embargo, cuando se utilizan unas relaciones de  
látex A a látex B superiores a 100 g:66 g o inferiores a  
66 g:100 g, desaparece la estabilidad en almacenamiento de  
25 6 semanas a 50°C de los mastiques resultantes, aunque las pro-

1           piedades iniciales son excelentes. Cuando la relación es  
superior al primer valor, se observa una separación de  
fases sustancial al cabo de 4 semanas a 50°C y cuando es  
inferior al último valor, la reología de aplicación al cabo  
de 4 semanas a 50°C presenta el inconveniente de un aumen-  
5           to de viscosidad.

En resumen la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

10           1.- Un procedimiento para la preparación de un masti-  
que adhesivo con mayor estabilidad de almacenamiento, que  
consiste en (A) mezclar un látex de neopreno de alto con-  
tenido en sólidos, con un contenido en gel insoluble en to-  
lueno del 60% como mínimo y un látex de neopreno en el que  
15           el polímero es por lo menos casi completamente soluble en  
tolueno, teniendo el neopreno del látex que es por lo menos  
casi completamente soluble en tolueno una viscosidad Mooney  
(ML-2,5, 100°C) de 30 a 45, siendo la relación de neopreno  
del látex que es por lo menos casi completamente soluble  
20           en tolueno a neopreno del látex que tiene un contenido en  
gel insoluble en tolueno del 60% como mínimo de 60:40 a  
40:60, para formar una mezcla de un contenido en sólidos  
comprendido aproximadamente entre 50 y 65% en peso y (B)  
dispersar dicha mezcla con un disolvente orgánico del neo-  
25           preno, no miscible con agua, conteniendo una carga inerte

1 y una resina promotora de la adhesión disuelta, hasta que la viscosidad de la dispersión ha aumentado hasta los límites propios de un mastique y se ha obtenido una dispersión del tipo de agua en aceite.

5 2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la cantidad de disolvente orgánico del neopreno, no miscible con agua, mezclada con la mezcla es por lo menos igual en peso a la cantidad de neopreno en la mezcla.

10 3.- Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde la cantidad de disolvente orgánico no miscible con agua se selecciona de manera que el contenido total en sólidos de la composición de mastique esté comprendido entre 15 y 80 partes en peso.

15 4.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, que comprende la operación adicional de agregar agua a la dispersión del tipo de agua en aceite para aumentar la viscosidad del mastique y/o aumentar la estabilidad en almacenamiento del mastique adhesivo.

20 5.- Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde la cantidad de agua agregada a la dispersión del tipo de agua en aceite es alrededor de 5 a 30 partes por 100 partes de dicha dispersión.

25 6.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde hay presente un agente tensoactivo catiónico o anfótero .

1

en el momento de combinar la mezcla y el disolvente orgánico no miscible con agua.

5

7.- Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde el disolvente orgánico no miscible con agua contiene entre 10 y 200 partes en peso de resina promotora de la adhesión por 100 partes de neopreno contenido en el látex.

10

8.- Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde el disolvente orgánico no miscible con agua contiene aproximadamente entre 50 y 300 partes de carga inerte por 100 partes de neopreno contenido en el látex.

9.- Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde la carga es bentonita.

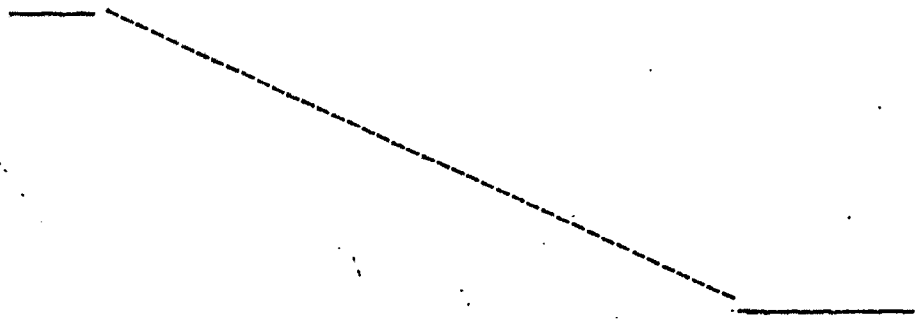
15

10.- Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde el agente tensoactivo es una mezcla de una amina grasa polioxietilada y oleato de sorbitol polioxietilado.

20

25

11.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MASTIQUE ADHESIVO CON MAYOR ESTABILIDAD DE ALMACENAMIENTO.



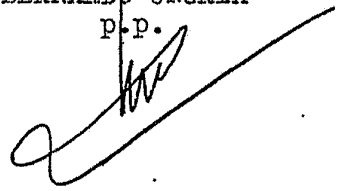
1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

Madrid, 2 de Septiembre de 1976  
BERNARDO UNGRIA

5

P.P.



10

15

20

25