

## Reducing the use of polychloroprene in contact adhesives

## Ridurre l'uso del policloroprene negli adesivi a contatto

Ibrahim EI-Hedok – MALLARD CREEK POLYMERS

For decades, manufacturers relied on mechanical fastening solutions when they needed to attach one material to another. For example, furniture makers used tacks to attach leather to wood. And shoemakers used thread to attach leather to leather and leather to the sole. Then, in the 20th century, synthetic materials emerged as viable alternatives for both the construction of finished products and, in the form of adhesives, for bonding various elements together.

Today, contact adhesives are vitally important to many manufacturing processes. They are typically non-bonding when contacting other surfaces, but they aggressively bond to themselves upon contact — a property known as auto-adhesion — leading to extremely strong and permanent bonds. In addition to bond strength, contact adhesives are desirable because they can be formulated to have long open times, which means adhesive-coated substrates do not need to be combined for several minutes.

Contact adhesives are ideal for a variety of laminating applications, where they can be used to bond large areas of non-porous substrates. For example, in furniture making, they are used extensively on kitchen and bathroom countertops to bond plastic laminates to wood or particle board. In construction, they are used to attach roofing membranes to their substrates. They can also be used in smaller areas, such as in footwear construction to attach uppers, soles, linings and other components, as well as in the automotive industry to attach automotive trim.

Many contact adhesives today are based on polychloroprene, but as the cost of polychloroprene fluctuates globally due

*Da decenni ormai, i produttori si affidano a soluzioni basate sul legame meccanico per unire due materiali l'un l'altro. Ad esempio, i produttori di mobili di arredamento usavano gli adesivanti per incollare il cuoio al legno e i produttori di calzature utilizzavano il filo per cucire il cuoio al cuoio e il cuoio alla suola. In seguito, nel ventesimo secolo, si è cominciato a parlare di materiali sintetici come alternativa accettabile per la costruzione di prodotti finiti e, nella forma di adesivi, per incollare vari elementi.*

*Attualmente, gli adesivi a contatto rivestono una importanza vitale per molti processi produttivi. Essi sono tipicamente non-leganti nel caso in cui vi sia contatto con altre superfici, ma si uniscono fortemente per contatto, una proprietà nota come autoadesione che determina legami molto forti e permanenti. Oltre alla tenacità adesiva, gli adesivi a contatto rappresentano un'opzione interessante perché possono essere formulati in modo da avere tempi lunghi di lavorazione, vale a dire che i substrati rivestiti di adesivo hanno un margine di lavorazione di diversi minuti.*

*Gli adesivi a contatto sono ideali per diverse applicazioni di laminazione, dove possono essere usati per legare vaste aree di substrati non porosi. Ad esempio, nella produzione di mobili, essi sono utilizzati ampiamente su piani di cucine e bagni per incollare laminati di plastica a pannelli di legno o truciolari. Nel settore delle costruzioni, essi sono utilizzati per incollare membrane di copertura sui substrati, e anche in aree di dimensioni inferiori, ad esempio nei calzaturifici per incollare tomaie, soles, rivestimenti interni e altri componenti, ma anche nell'industria automobilistica per fissare le finiture delle automobili.*

to evolving market conditions, adhesives manufacturers are searching for cost-effective alternatives that still deliver high performance. This article will explore contact adhesives and will review how other chemicals, such as emulsion polymers from Mallard Creek Polymers, can either improve the properties of polychloroprene-based adhesives or extend the life of polychloroprene supplies by replacing a certain portion of the chemical in a specific formulation.

### ONE-PART VS. TWO-PART SYSTEMS

An important concept related to contact adhesives is curing, which refers to the chemical process in which the adhesive fully crystallizes. As this occurs, it attains its final properties and builds up its final strength. The time it takes to complete crystallization is known as cure time.

Contact adhesives come in either one-part or two-part systems based on how they cure. One-part adhesives, as their name implies, are comprised of a single component that cures on its own without the need for a second component. Instead, one-part adhesives require an external chemical or energy source to initiate curing. These external sources include moisture, heat and light. For example, hot melts must be heated, while reactive hot-melt urethanes require both heat and atmospheric moisture for curing.

Two-part adhesives describe any adhesive that needs two parts to be mixed in order to cure. These adhesives are sometimes called reactive adhesives because curing is dependent on a chemical reaction. To ensure that this reaction takes place fully, it is absolutely essential for the two required components to be dosed in the correct mixing ratio and for them to be evenly mixed. Mixing can occur before the adhesive is dispensed, or some manufacturers package the two components into special cartridges with static mixers that mix the product as it is gunned.

Although one-part adhesives would seem to offer advantages because of their ease of preparation, the choice of adhesive should be based on the application and the environment where the adhesive will be used. Two-part adhesives have a faster cure time and are generally stronger than one-part adhesives. They are also more



*Molti adesivi a contatto sono attualmente a base di policloroprene, ma poiché i costi di questo fluttuano globalmente a causa delle condizioni di mercato in continua evoluzione, i produttori di adesivi sono alla ricerca di alternative ad efficacia di costi, ma con le medesime alte prestazioni. In questo articolo si esplora il mondo degli adesivi a contatto precisando come altri prodotti chimici, come i polimeri in emulsione prodotti da Mallard Creek Polymers, possono perfezionare le proprietà degli adesivi a base di policloroprene oppure allungare la durata utile del policloroprene sostituendo una certa porzione del materiale chimico in una formulazione specifica.*

### SISTEMI MONOCOMPONENTI E BICOMPONENTI A CONFRONTO

*Un importante aspetto tecnico degli adesivi a contatto è la reticolazione, che si riferisce al processo chimico per cui gli adesivi cristallizzano completamente. Non appena avviene ciò, esso acquista le proprietà finali e consolida la sua tenacità finale. Il tempo impiegato perché vi sia la cristallizzazione totale è noto come tempo di reticolazione.*

*Gli adesivi a contatto sono prodotti come sistemi monocomponenti o bicomponenti, in base alla modalità di reticolazione. Gli adesivi monocomponenti, come esplicitato dal loro nome, consistono di un singolo componente che reticola in modo autonomo senza aggiungere un secondo componente. Al contrario, gli adesivi monocomponenti richiedono una fonte energetica o chimica esterna per dare avvio al processo di reticolazione. Queste fonti esterne comprendono l'umidità, il calore e la luce. Ad esempio, gli hot melt (adesivi ad alto punto di fusione) devono essere riscaldati, mentre gli hot melt uretanici reattivi richiedono sia il calore che l'umidità dell'atmosfera per reticolare.*

*Gli adesivi bicomponenti sono gli adesivi che richiedono due componenti da miscelare per reticolare. Questi adesivi sono spesso definiti adesivi reattivi perché il processo di reticolazione dipende dalla reazione chimica. Per garantire che questa reazione abbia luogo interamente, è molto importante che i due componenti richiesti vengano dosati secondo il rapporto di miscela corretto e che essi vengano miscelati in modo uniforme. La miscelazione può avvenire prima che l'adesivo venga distribuito o ancora, alcuni produttori preparano i due componenti in cartucce speciali con l'ausilio di mixer statici che miscelano il prodotto quando il prodotto viene erogato con la pistola a spruzzo.*

*Sebbene gli adesivi monocomponenti sembrano offrire vantaggi dovuti alla facilità con cui vengono preparati, la scelta dell'adesivo dovrebbe basarsi sull'applicazione e sull'ambiente in cui l'adesivo viene utilizzato. Gli adesivi bicomponenti presentano tempi di reticolazione molto accelerati e sono generalmente più resistenti*

flexible and will bond almost anything. Finally, two-part adhesives have an extended shelf life compared to one-part options, which must be protected against moisture, heat and light.

### POLYCHLOROPRENE-BASED CONTACT ADHESIVES

Contact adhesives are formulated by dissolving a rubber in a liquid dispersion system. Typically, the rubber is polychloroprene, or chloroprene rubber, which was introduced by DuPont in 1931 as the first synthetic rubber. Originally sold under the name Duprene, polychloroprene was renamed Neoprene, which remains one of the most important specialty elastomers with an annual consumption of 300,000 tons worldwide.

One type of formulation has the polychloroprene rubber dissolved in a solvent, such as toluene, hexane, methyl ethyl ketone, xylene or methylene chloride. Solvent-based polychloroprene adhesives deliver immediate green strength (the early development of bond strength) and excellent ultimate bond strength. Their properties can also be easily tweaked to have long or short open times (the time after an adhesive is applied during which a serviceable bond can be made), high-temperature bond strength and ultimate peel and shear strength.

Plus, the cured adhesives are generally resistant to heat, oxidation, water, solvents and other chemicals. Unfortunately, the solvents used in the formulations can produce hazardous air pollutants and can produce vapors that may be flammable in certain conditions.

Water-based formulations for polychloroprene adhesives are also possible to mitigate the environmental, health and safety profile of the adhesive. Historically, these water-based systems offered inconsistent bonding properties, with long dry times and slow development of bond strength. The stability of these systems, however, has improved over the years.

### EXTENDERS FOR POLYCHLOROPRENE ADHESIVES

Formulators often take advantage of extenders for two reasons — to control costs as the global polychloroprene market fluctuates and to improve the performance

*degli adesivi monocomponenti. Sono anche più flessibili e sono quasi universali. Infine, gli adesivi bicomponenti presentano una shelf life più estesa rispetto alle varianti monocomponenti, che devono essere protette dall'umidità, dal calore e dalla luce.*

### ADESIVI A CONTATTO A BASE DI POLICLOROPRENE

*Gli adesivi a contatto vengono formulati disciogliendo la gomma in un sistema in dispersione liquida. Tipicamente, la gomma è il policloroprene, o gomma cloroprene, introdotta da DuPont nel 1931 come prima gomma sintetica. Venduta in origine con il nome Duprene, il policloroprene è stato ridenominato Neoprene, il quale rimane uno degli elastomeri di specialità più importanti, con consumi annuali pari a 300.000 tonnellate in tutto il mondo. Una tipologia di formulazione prevede che la gomma policloroprene venga disciolta in un solvente, come il toluolo, l'esano, il metil etil chetone, lo xilolo o il cloruro di metilene. Gli adesivi policloroprene a base solvente offrono*

*un'immediata coesione a verde (sviluppo precoce del legame) e un'eccellente resistenza alla rottura. Le loro proprietà possono essere adattate per avere tempi di lavorazione lunghi o brevi (il tempo che trascorre dopo l'applicazione dell'adesivo durante il quale è possibile realizzare un legame efficiente), una resistenza alla rottura ad alte temperature, e la resistenza alla scollatura e alle forze di taglio. Inoltre, gli adesivi reticolati sono generalmente resistenti al calore, all'ossidazione, all'acqua, ai solventi e ad altri prodotti chimici. Sfortunatamente, i solventi utilizzati nelle formulazioni*

*possono produrre pericolosi inquinanti dell'aria e vapori che potrebbero essere infiammabili a certe condizioni.*

*Le formulazioni a base acquosa degli adesivi policloroprene possono anche mitigare il profilo ambientale, di sicurezza e salute dell'adesivo. Nel passato, questi sistemi a base acquosa fornivano proprietà di legame non idonee, fra cui tempi lunghi di essiccazione e sviluppo lento della tenacità del legame. La stabilità di questi sistemi, tuttavia, è migliorata nel corso degli anni.*

### LE CARICHE PER ADESIVI POLICLOROPRENE

*I formulatori trovano spesso vantaggioso l'uso delle cariche per due ragioni: per il controllo dei costi perché il mercato globale del policloroprene è fluttuante e per migliorare le proprietà prestazionali degli adesivi policloroprene. L'utilizzo dei riempitivi e delle cariche può influire su alcune proprietà; quindi, è importante*



properties of polychloroprene adhesives. The use of fillers and extenders can affect certain properties, so it's important to balance the expected improvements against possible property decline.

Styrene-butadiene (SB) extenders are one class of chemicals that can be used in formulation with polychloroprene. Non-carboxylated SB latex polymers improve green strength and offer excellent adhesion to foam, providing flexibility to the foam bond without hindering application, which occurs typically through sprayers. SB polymers can also be stabilized with rosin to impart certain desirable properties. Rosin is a naturally occurring resin derived from pine and spruce trees, either by treating sap (for gum rosin), by extracting from pine tree stumps (for wood rosin) or by removing one of the byproducts of wood pulp manufacturing (tall oil rosin). Rosin consists of acidic molecules, including abietic-type acids, and can function effectively as the surfactant in the emulsion polymerization of styrene-butadiene, producing a tackification effect that improves the performance of sealants, hot melts and adhesives.

Acrylic polymers can also be used as extenders. They are extremely compatible with polychloroprene dispersions and offer excellent sprayability. They also provide toughness and high-temperature bond performance.

Mallard Creek Polymers (MCP) currently offers a number of solutions for partial replacement of polychloroprene in adhesive formulations.

These include two non-carboxylated styrene-butadiene emulsion polymers: Rovene 4848 ( $T_g - 38^\circ\text{C}$ ), specifically designed for the use in a two-part spray adhesive for open or closed cell foams and other contact and cold seal applications, and Rovene 4220 ( $T_g - 26^\circ\text{C}$ ), recommended for cold seal applications.

Also included are styrene-acrylic polymers with higher glass transition temperatures, high strength and good adhesion to multiple substrates: Rovene 6133 ( $T_g + 10^\circ\text{C}$ ), Rovene 6026 ( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) and Rovene 6034 ( $T_g + 23^\circ\text{C}$ ).

MCP is also actively working on polychloroprene-free polymer solutions for contact adhesives, based primarily on styrene-butadiene and acrylic chemistries. In addition to reducing the use of polychloroprene in contact adhesives, MCP can help with formulations for all of your sealant and adhesive needs, including pressure-sensitive adhesives, laminating adhesives, construction adhesives and removable adhesives. We're a small, attentive specialty manufacturer who works closely with our customers to customize the properties of our emulsions to meet specific application requirements.

*bilanciare i miglioramenti attesi contro il possibile deterioramento delle proprietà.*

*Le cariche stirene-butadiene (SB) rappresentano una classe di sostanze chimiche che può essere utilizzata nella formulazione con il policloroprene. I polimeri non carbossilati SB a base di lattice migliorano la coesione a verde e forniscono un'eccellente adesione alla schiuma insieme alla flessibilità del legame della schiuma senza ostacolare l'applicazione, che avviene tipicamente mediante la tecnica della spruzzatura. I polimeri SB possono inoltre essere stabilizzati con la colofonia per impartire alcune proprietà desiderate. La colofonia è una resina reperibile in natura derivata dal pino e dagli abeti, trattando la linfa (per la colofonia della gomma), estratta dal tronco del pino (per la colofonia del legno) oppure rimuovendo uno dei prodotti derivati dalla produzione della polpa del legno (colofonia tallolio). La colofonia è costituita da molecole acide, fra cui gli acidi del tipo abietico e può agire efficacemente come tensioattivo nel processo di polimerizzazione dell'emulsione dello stirene-butadiene, determinando un effetto adesivante che migliora la prestazione dei sigillanti, degli hot melt e degli adesivi.*

*I polimeri acrilici possono essere utilizzati anche come cariche; essi sono pienamente compatibili con le dispersioni policloroprene e offrono una proprietà eccellente di spruzzabilità. Essi forniscono anche tenacità e legami di alta prestazione ad alte temperature.*

*Mallard Creek Polymers (MCP) offre attualmente varie soluzioni per la sostituzione parziale del policloroprene nelle formulazioni degli adesivi. Queste includono i polimeri in emulsione stirene-butadiene non carbossilati Rovene 4848 ( $T_g - 38^\circ\text{C}$ ), sviluppati specificatamente per l'uso in un adesivo bicomponente applicato a spruzzo per schiume a cella aperta e chiusa e altre applicazioni di adesione a freddo o a contatto, e Rovene 4220 ( $T_g - 26^\circ\text{C}$ ), raccomandato per applicazioni di legame a freddo. Sono inclusi anche i polimeri stirene-acrilici con alte temperature di transizione vetrosa, elevata tenacità e adesione a substrati multipli: Rovene 6133 ( $T_g + 10^\circ\text{C}$ ), Rovene 6026 ( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) e Rovene 6034 ( $T_g + 23^\circ\text{C}$ ).*

*MCP opera attivamente anche nell'area delle soluzioni polimeriche esenti da policloroprene per adesivi a contatto, principalmente basati sui processi chimici stirene-butadiene e acrilici. Oltre a ridurre l'utilizzo del policloroprene negli adesivi a contatto, l'azienda può aiutare nel formulare i sigillanti o adesivi richiesti, fra cui gli adesivi presso-sensibili, laminati, per costruzione e rimuovibili. MCP è una piccola impresa produttrice di materiali di specialità che opera a stretto contatto con la clientela per personalizzare le proprietà delle emulsioni e soddisfare requisiti applicativi specifici.*