

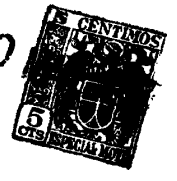
234.052

PATENTE DE INVENCION  
=====

Case nº 1272.

234602

30



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de obtención de materiales laminados".

=====

Solicitantes : UNITED STATES RUBBER COMPANY,  
entidad norteamericana, residente en  
1230 Avenue of the Americas,  
Nueva York, EE. UU. de A.

=====

Este invento se refiere a un artículo laminado, perfeccionado, que comprende un metal de base o fondo, especialmente acero electrolíticamente recubierto con zinc, y una capa de plástico, especialmente una película u hoja previamente formada, de resina vinílica.

5. La patente norteamericana 2.728.703, concedida a Kiernan y Fischer el 27 de diciembre de 1955, describe un método de laminar continuamente en caliente una lámina o plancha de metal de fondo y una película previamente formada de resina vinílica, para obtener un artículo

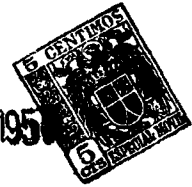
10.

234602



- laminado que puede moldearse luego (por ejemplo curvarse, estirarse, estamparse, rizarse o rebordearse) profundamente, sin deterioro para la película vinílica, y sin fallo de la trabazón adhesiva entre dicha película y el metal de fondo. Aunque el procedimiento descrito en la
5. mencionada patente tiene muchas ventajas, ha sido conveniente mejorar el laminado resultante, en ciertos aspectos. Así, se ha observado que con las composiciones adhesivas corrientes, si se trata de laminar continuamente en caliente películas previamente formadas de
10. material vinílico a una superficie metálica recubierta con zinc, la trabazón entre la película vinílica y el metal es muy deficiente, especialmente después de un período de tiempo. Consiguientemente, un objeto principal de este invento es proporcionar un artículo laminado,
15. perfeccionado, en el que la película vinílica está firmemente trabada al metal de fondo recubierto con zinc, y permanece firmemente adherente aún después de prolongados períodos de tiempo.
20. Este invento llena el objeto anterior así como otros adicionales, y ventajas ulteriores, utilizando para ello una nueva composición adhesiva que comprende como únicos ingredientes esenciales (A) un terpolímero mucilaginoso que contiene, en combinación y aproximadamente,
25. de 40% a 80% de butadieno, de 10% a 50% de acrilonitrilo y de 2% a 25% de ácido metacrílico y (B) un terpolímero resinoso, de 5% a 20% de acetato de vinilo, de 80% a 95% de cloruro de vinilo y de 0,5% a 5% de un ácido carboxílico alfa, beta-olefínicamente no-saturado, tal como el ácido maléico (o su anhídrido). La composición adherente puede
- 30.

30 MAR. 1951



- contener sustancias de curado para el terpolímero mucilaginoso, tal como azufre o material que lo produzca o libere. Las proporciones de terpolímero mucilaginoso (A) con respecto al copolímero resinoso (B) están comprendidas convenientemente entre 10 a 50 partes de (A) y, correspondiente, 90 a 50 partes de (B). Los ingredientes se disuelven o dispersan en un medio volátil adecuado, y se aplican en esta forma a la superficie del metal de fondo recubierto de zinc, o a la película vinílica previamente formada, de un modo que se describirá detalladamente más adelante. En el terpolímero mucilaginoso (A), todo el ácido metacrílico o parte de él, pueden sustituirse por ácido acrílico. En general pueden utilizarse el ácido acrílico y sus homólogos y los productos de sustitución simple, especialmente los que contienen de 3 a 5 átomos de carbono. Que son ácidos monocarboxílicos que contienen el grupo  $\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ .
- 5.
- 10.
- 15.

- Para preparar la solución adhesiva, pueden usarse disolventes convencionales tales como hidrocarburos, por ejemplo tolueno, o ketonas tal como la metil-<sup>etil-</sup>ketona o la metil-isobutil-ketona o similares.
- 20.

- Un tipo preferido de composición adhesiva, contiene una pequeña cantidad (o sea de 2% a 10% con respecto al contenido de sólidos totales del adhesivo) de una resina soluble, reactiva térmicamente, fenólica, del tipo preparado partiendo de fenol y formaldehído, por catálisis ácida, tal como se describe por ejemplo en la patente norteamericana nº 2.203,206 concedida a Shepard y otros. La resina fenólica, con preferencia, se modifica con 2 a 10% de aceite de anacardo. Estas
- 25.
- 30.



1032

- resinas son susceptibles de convertirse al estado relativamente infusible, por calefacción en presencia de un agente de curado, que corrientemente es una substancia susceptible de producir formaldehido, como es bien sabido por los peritos en la materia. Tal como se encuentra en el mercado, estas resinas contienen corrientemente una cantidad adecuada de agente de curado, tal como hexametileno-tetramina o para formaldehido. La resina fenólica se cree también que actúa como agente de curado y de enlace cruzado para el terpolímero mucilaginoso (A). Se cree que este terpolímero se termoestabiliza prácticamente y se convierte en infusible durante el ciclo de laminado y después de él.
- 5.
- 10.

- El terpolímero mucilaginoso del butadieno: acrilonitrilo-ácido metacrílico, puede prepararse como se describe, por ejemplo, en la patente norteamericana 2.395.017, concedida a Semon, el 19 de febrero de 1946. El texto de esa patente se incorpora en este caso para referencia.
- 15.

- La resina decopolímero cloruro de vinilo-acetato de vinilo, modificada con una pequeña cantidad de un ácido carboxílico alfa, beta-olefínico no-saturado, puede prepararse como se describe por ejemplo, en la patente norteamericana nº 2.329.456, concedida a Campbell, el 14 de septiembre de 1943. El texto de esa patente se incorpora en este caso para referencia.
- 20.
- 25.

- Este invento se refiere especialmente a la aplicación de una película vinílica previamente formada a un metal ferroso, especialmente acero, en forma de plancha, dotado de una superficie electro-galvanizada,
- 30.



234802

o sea que tiene una cubierta o revestimiento de zinc electrolítico y no una superficie galvanizada por baño en caliente.

5. La película vinílica previamente formada que ha de aplicarse a la plancha de metal de fondo, puede prepararse por cualquier método conveniente, tal como por calandrado o fundición. La película o capa puede estar constituida por cloruro de polivinilo, o puede ser de un polímero modificado de cloruro de polivinilo
10. obtenido, por ejemplo, copolimerizando cloruro de vinilo con un material copolimerizable tal como cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, maleato dietílico, etc., o la película puede estar constituida por polímero de cloruro de vinilo modificado por mezcla con el mismo
15. de otras resinas o cauchos, tal como copolímero de acrílo-nitrilo-butadieno, o copolímero de estireno-acrilonitrilo. Corrientemente, la película vinílica se plastifica, pero puede también usarse película con muy poco plastificador, o sin ninguno. Por ejemplo, en la
20. preparación de la película pueden usarse proporciones de plastificador variables entre 9 y 45 partes por 100 partes de resina, según las propiedades físicas deseadas. Con frecuencia, se comprueba que la adherencia óptima se obtiene cuando el contenido de plastificador de la
25. plancha vinílica es de unas 28 partes. Sin embargo, el adhesivo empleado en este invento tiene características únicas dado que no es adversamente afectado por la migración del plastificador desde la película al adhesivo y, por tanto, si se desea, puede usarse una proporción
30. considerablemente superior de plastificador, tal como



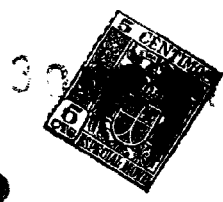
234602

- 50 o 60 partes, con un efecto menos contraproducente. Puede utilizarse cualquier plastificador convencional adecuado o mezcla de plastificadores, tal como ftalato de butil-decilo, ftalato de dioctilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, adipato de dioctilo, azelato de dioctilo, sebacato de dioctilo, y los llamados plastificadores polimeros epoxidizados. La composición de la película o capa puede contener lubricantes tales como el ácido estearico, o Acrawax C (cera sintética que funde a 140-143°C.) y que se cree ser un ester mezclado, derivado de ácidos grasos y alcoholes polihídricos) etc. Pueden hallarse presentes, en cantidades convencionales, cargas tales como carbonato calcico, óxido magnésico, o arcilla. Pueden estar presentes también estabilizadores convencionales para la película vinílica, tales como compuestos de plomo, por ejemplo estearato dibásico de plomo, y otros estabilizadores.

En general la composición de la película o capa será la siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
20. Resina de cloruro de vinilo	100
Plastificadores	0-45
Estabilizadores	0-10
Lubricantes	0-3
Colores, pigmentos o cargas inertes	0-50

25. El acero revestido de zinc electrolítico se prepara con preferencia para el procedimiento de laminación, aplicando a la superficie una solución de óxido de cromo, para formar una superficie de cromato de zinc en aquel. El acero revestido con zinc electrolítico, se



234602

- recibe corrientemente de la fábrica de electro-galvanización, con una capa protectora de fosfato de zinc en su superficie. Introduciendo el acero revestido con zinc electrolítico, y dotado de una superficie de fosfato de zinc, en un baño de solución de óxido de cromo, el fosfato de zinc de la superficie se convierte en cromato de zinc. En el mercado se encuentran preparados comerciales, tales como el "Lithoform Z" de la American Chemical Paint Co., adecuados para este objeto. El
5. acero revestido con zinc electrolítico, puede luego enjuagarse con agua clara y secarse, después de lo cual se encuentra en condiciones para el proceso de laminación.
- 10.

- Este proceso se lleva a cabo aplicando primero a la superficie del acero revestido con zinc electrolítico, la solución o dispersión adhesiva, antes descrita, a base, del terpolímero de butadieno, acrilonitrilo y ácido metacrílico, junto con el copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, modificado con una pequeña proporción de ácido maléico. El adhesivo puede aplicarse con rodillos, rociado o con brocha, o por cualquier otro método adecuado. A continuación se indican ejemplos específicos de composiciones adecuadas de adhesivo.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 1.

Partes en peso

25. Copolímero de butadieno (69%), acrilonitrilo (26,5%) y ácido metacrílico (4,5%) (Hycar 10723). 3,81
- Resina de fenol formaldehído (tipo térmicamente reactivo que contiene hexametileno-tetramina-Durez 12687) 0,954



224000

Partes en peso

	Copolímero de cloruro de vinilo (87%) acetato de vinilo (12%) y anhídrido maléico (1%) de un peso molecular de 10,000 a 15,000 (Vinylite VMCH)	14,300
	Metil-etil ketona	37,61
5.	Metil-isobutil ketona	18,51
	Tolueno	20,0
	Mercapto-benzo-tiazol	0,066
	Disulfuro de carbono	4,75

EJEMPLO 2.

Partes en peso

10.	Copolímero de butadieno (69%), acrilonitrilo (26,5%) y ácido metacrílico (4,5%) (Hycar 10,723)	3,8
	Resina de fenol formaldehído (tipo térmicamente reactivo que contiene hexametileno-tetramina - Durez 12687)	1,0
15.	Copolímero de cloruro de vinilo (87%) acetato de vinilo (12%) y anhídrido maléico (1%) de un peso molecular de 10,000 a 15,000 (Vinylite VMCH)	14,2
	Metil-etil ketona	40,0
	Metil-isobutil ketona	21,0
	Tolueno	20,0

20. EJEMPLO 3.

Partes en peso

	Copolímero de butadieno (69%), acrilonitrilo (26,5%) y ácido metacrílico (4,5%) (Hycar 10,723)	4,0
25.	Resina de fenol formaldehído (tipo térmicamente reactivo que contiene hexametileno-tetramina - Durez 12687)	1,0



20002

Partes en peso

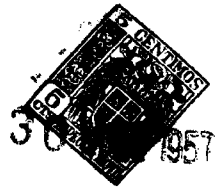
	Copolímero de cloruro de vinilo (87%) acetato de vinilo (12%) y anhídrido maléico (1%) de un peso molecular de 10,000 a 15,000 (Vinylite VMCH)	15,0
	Metil-etil ketona	40,0
5.	Metil-isobutil ketona	20,0 a 16,0
	Tolueno	20,0
	Plastificador (cualquiera de los siguientes, solo o mezclados entre sí: fosfato de trioresilo, Santicizer 141 (nombre químico), ftalato dioctílico)	0,0 a 4,0

10. EJEMPLO 4.

Partes en peso

	Copolímero de butadieno (69%), acrilonitrilo (26,5%) y ácido metacrílico (4,5%) (Hycar 10,723)	5,0 a 10,0
15.	Copolímero de cloruro de vinilo (87%), acetato de vinilo (12%) y anhídrido maléico (1%) de un peso molecular de 10,000 a 15,000 (Vinylite VMCH)	15,0 a 10,0
	Metil-etil ketona	49,8 a 59,8
	Tolueno	30,0 a 20,0
	Mercaptobenzotiazol	0,05 a 0,1
20.	Azufre	0,15 a 0,30

El adhesivo del ejemplo 1 resulta especialmente adecuado para usarse con capas de resina vinílica que no contengan estabilizador de plomo, cuando se desean trabazones muy buenas. Sin embargo, es también adecuado para composiciones que contengan plomo. El adhesivo del ejemplo 2 se recomienda para trabar película vinílica que contenga plomo cuando el tinte debido al azufre podría ser molesto. El adhesivo del ejemplo 3 tiene la



234602

ventaja de ser algo más suave y de fundir a una temperatura ligeramente inferior. El adhesivo del ejemplo 4 se recomienda para aplicaciones generales, cuando el tinte debido al azufre no constituye problema.

5. La solución adhesiva se esparce corrientemente sobre el metal limpio, por pulverización o aplicándola con un rodillo, para obtener una película de un espesor de 1 milésima de pulgada, con una tolerancia en más o en menos de 0,25 milésima. Como variante, al adhesivo puede aplicarse a la capa de resina de cloruro de vinilo en lugar, o además de aplicarse al metal de base o de fondo preparado.

10. El metal revestido con adhesivo se hace pasar comúnmente de modo continuo a través de una zona de caldeo, para calentarlo a una temperatura 93 a 232°C., y con preferencia de 204 a 232°C.; la plancha de acero así caldeada revestida de adhesivo y electrogalvanizada se hace avanzar continuamente entre un par de rodillos de laminación o dispositivo similar, en cuyo punto la película vinílica se pone en contacto con la superficie revestida de adhesivo, y la película y el metal se comprimen fuertemente entre sí, mientras el metal de fondo está todavía caliente. La película vinílica, no necesita calentarse previamente.

20. La capa o película vinílica puede estamparse o gofrarse previamente con un grano o tipo de superficie deseado, o el estampado puede realizarse simultáneamente con la operación de laminado, o después de ella.

25. Durante el proceso de laminación, los rodillos laminadores ejercen presiones de 2,8 a 5,6 kg/cm<sup>2</sup> que

30



234602

resultan adecuadas.

5. La laminación puede realizarse a gran velocidad, por ejemplo, el acero de base y la película vinílica pueden pasar entre los rodillos de laminación a velocidades de 7,60 a 61 m. por minuto. Por este procedimiento se lamina fácilmente planchas de gran longitud, o tiras o rollos. En la patente norteamericana nº 2.728.703, antes citada, pueden obtenerse ulteriores detalles de la técnica de laminación.
10. Cuando la composición adhesiva contiene azufre o ingredientes de curado equivalentes para el terpolímero de ácido metacrílico, la operación de caldeo previo producirá un curado parcial del adhesivo, que continuará avanzando en el instante de la laminación. Se cree que la curación continúa avanzando después de la laminación.
15. Las composiciones de adhesivo que contienen cuerpos de curado, son las preferidas, ya que en general la trabazón que proporcionan, conserva su fuerza a temperaturas elevadas, en mejores condiciones.
20. Cuando el producto laminado sale de entre los rodillos de laminación, puede enrollarse en forma de bobina, o puede cortarse en planchas u otras formas, y apilarse en espera de ulteriores operaciones de fabricación. En todo caso no es necesario tratamiento especial de enfriamiento. Esto contrasta por completo con el proceso de laminación en el que se usan los adhesivos convencionales anteriores, en el que se ha considerado necesario enfriar el producto laminado, lo antes posible, después de su paso/<sup>por</sup>entre los rodillos, con objeto de estabilizar el adhesivo e impedir su ulterior desplazamiento. Al
- 25.
- 30.

234602



5. proceder así, a la lámina o película plástica empleada en el producto laminado, se le dejaba conservar su condición plástica en el proceso convencional. Esto se ha comprobado que es un inconveniente en operaciones en las que el laminado se ha sometido al estirado en frío, especialmente en estirados rectangulares o cuadrados, en los que los radios de las esquinas, mantienen la hoja plástica o película sometida a esfuerzo.
10. Así, cuando los artículos estirados convencionalmente preparados, se someten a ensayos térmicos subsiguientes, tales como 4 horas a 88°C., se presentan frecuentemente una "deslaminación" considerable en las esquinas, debida a la antes mencionada retención de la condición plástica.
15. Con el adhesivo a que este invento se refiera, además, es posible y desde luego muy preferible, apilar o enrollar el material laminado en el estado aun caliente en que sale de los rodillos de laminación, por ejemplo de 66 a 121°C. Este amontonamiento en estado aún caliente, tiene dos efectos:
- 1 - Proporciona un curado adicional para la fase de caucho del adhesivo y proporciona una fuerza de trabazón adicional.
25. 2 - Sirve para eliminar, en alto grado, la reminiscencia plástica en la hoja vinílica (que se retenía empleando adhesivos convencionales) evitando así toda tendencia a la "deslaminación" después de estirar el laminado y de someterlo subsiguientemente al calor. El laminado a



que este invento se refiere puede someterse a cualquiera de las operaciones corrientes de conformación, convencionalmente llevadas a cabo en las planchas metálicas, sin deterioro para la película vinílica de la superficie del producto, y sin perjuicio para la trabazón adhesiva entre la película y el acero de fondo revestido de zinc electrolítico. Sin fallo alguno, pueden realizarse embutidos profundos, curvas de 180° y toda clase de efectos de rizado o rebordeado y de costura. El laminado es, a la vez, decorativo y práctico, pudiendo aplicarse a la fabricación de una gran variedad de artículos.

La intensidad de la trabazón adhesiva que se produce entre el metal de fondo y plancha vinílica, es mucho mayor que la susceptible de obtenerse con materiales adhesivos anteriormente conocidos. La intensidad desusada de la trabazón adhesiva, es tanto más notable, en vista del hecho de que con anterioridad no ha sido posible obtener una trabazón satisfactoria y permanente en la película vinílica y el metal recubierto con zinc. La mejora conseguida por este invento a este respecto, se demuestra especialmente cuando el material laminado se somete a temperaturas elevadas o al envejecimiento. Así, el producto laminado a que este invento se refiere conserva la buena trabazón inicial entre la película vinílica y el acero revestido con zinc electrolítico, aún después de sumergirse el laminado en agua hirviendo, durante 10 minutos. Análogamente, el curado del laminado durante 1 hora en una estufa a una temperatura de 132°C., no debilita apreciablemente la trabazón entre la película vinílica y el acero revestido con zinc electrolítico. Los resultados análogos



a estos han sido imposibles de conseguir, hasta ahora, por lo que ha podido averiguarse.

- La tabla siguiente, muestra valores típicos de adherencia obtenidos entre película vinílica y acero
5. revestido con zinc electrolítico, de acuerdo con este invento y empleando el adhesivo del ejemplo 1 anterior. La tabla indica también, por comparación los valores de adherencia obtenidos con un adhesivo convencional, a saber el adhesivo del ejemplo 1 de la patente norteamericana nº 2.728.703 antes citada. El ensayo de adherencia se realizó como en dicha patente se describe. Muestra también la Tabla los valores de adherencia obtenidos uniéndola película vinílica a una superficie de acero laminado en frío (no revestido con zinc) y directamente a una
  10. superficie de aluminio con el adhesivo a que este invento se refiere. Por comparación, se indica también el valor de adherencia obtenido con el adhesivo convencional entre acero laminado en frío y película vinílica. En el caso de acero revestido con zinc electrolítico, la superficie
  20. se trató con solución de óxido de cromo para obtener una superficie de fosfato de cromo, como antes se describió. En el caso del acero laminado en frío y del aluminio, la superficie se había sometido a un tratamiento convencional con ácido fósfórico. La tabla proporciona los valores de
  25. adherencia en el laminado original, y también los valores después de sumergirse durante 10 minutos en agua hirviendo, así como los valores de adherencia después del curado durante 1 hora en una estufa a 132°C.



224002

Resultados de ensayos de adherencia

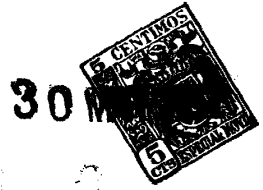
Valor de la adherencia, en libras

<u>Mues- tra.</u>	<u>Base</u>	<u>Adhesivo</u>	<u>Valor inicial</u>	<u>Valor después de 10 minutos en agua hirviendo</u>	<u>Valor después de curado en estufa 1 hora, a 132°C.</u>
1	Acero reves- tido con zinc electrolítico	Invento	49 ¢	50 ¢	50 ¢
2	"	"	20 ¢	20 ¢	20 ¢
3	"	"	44 ¢	44 ¢	42 ¢
4	"	"	19 ¢	22 ¢	23 ¢
5	"	Convencional	16	3	6
6	"	"	13	5-7	5
7	Acero lamina- do en frio	Invento	20 ¢	19 ¢	20 ¢
8	"	"	20 ¢	20 ¢	20 ¢
9	"	Convencional	20 ¢	18 ¢	20 ¢
10	Aluminio	Invento	20 ¢	21 ¢	19 ¢

¢ La película se inutilizó antes de trabarse.

(1 libra = 454 gramos)

- Este invento por tanto, y por primera vez, hace posible obtener y conservar una buena trabazón entre la película vinílica y el acero revestido con zinc electrolítico. Constituye una gran ventaja práctica el poder utilizar de este modo
5. acero revestido con zinc como metal de base o de fondo del artículo laminado, dado que el zinc protege al metal de base contra la corrosión, y, por tanto, si la película vinílica llegara a estropearse, durante el uso, se previene la formación del óxido de mal aspecto. Además, existe menor probabilidad
  10. de que la trabazón entre la película y el metal se destruya por



2340 2

- la dilatación plástica del óxido que podría empezar a formarse en los bordes no protegidos del artículo laminado y avanzar al interior del cuerpo del mismo, si el metal de fondo no estuviera protegido por el revestimiento de zinc. Análogamente,
5. existe poco peligro de fracaso o deterioro del material laminado a causa del óxido procedente de la parte posterior del material, cuando el metal de base está revestido con zinc, y por tanto no es necesario adoptar medidas especiales para la protección contra la corrosión en la cara posterior del laminado.
10. El acero revestido con zinc electrolítico, proporciona una base prácticamente permanente, de costo muy poco superior al acero corriente laminado en frío.

- Quizá una de las ventajas más importantes de este invento consiste en el hecho de que el acero revestido con zinc electrolítico elimina muchos de los problemas que se presentan en el laminador, o se relacionan con la limpieza y preparación del acero para la operación de laminación. El acero convencional laminado en frío, tiene corrientemente una película de grasa o aceite, necesaria para evitar que se oxide después de su fabricación, y esta película se convierte en suciedad difícil de eliminar, para obtener una superficie limpia para <sup>la</sup> laminación. Así, corrientemente se emplea un procedimiento de limpieza bastante complicado que implica alrededor de 5 operaciones, para limpiar el acero laminado en frío, y el equipo necesario es caro y voluminoso.
15. En contraste con esto, solo es necesario, para preparar el material laminado de este invento, una breve inmersión del acero revestido con zinc electrolítico en un sencillo baño de limpieza. No se precisa equipo costoso ni voluminoso.

20. Aunque no se desea limitar este invento a ninguna
- 25.
- 30.



234602

- teoría especial de trabajo, se cree que la buena trabazón obtenida entre la película vinílica y el acero revestido con zinc electrolítico del producto laminado a que él se refiere, es debida a la función ácido metacrílico en el
5. terpolímero butadieno-acrilonitrilo-ácido metacrílico, que forma uno de los componentes esenciales del adhesivo. Se cree que las trabazones convencionales entre la película vinílica y el metal revestido de zinc, carecen de resistencia y permanencia a causa de una acción química desfavorable
  10. entre el zinc y la resina vinílica que contiene cloro, en la película aplicada, en el adhesivo o en ambos. Es posible que se liberen pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno por descomposición de la resina vinílica, cuando ésta o el adhesivo se calientan en la operación delaminación, o al curarse luego
  15. o al exponerse al calor en servicio. El cloruro de hidrógeno desprendido, posiblemente reaccione con el zinc para formar un cloruro de zinc que, a su vez, es un catalizador para la ulterior descomposición del vinilo. Sea cual fuera la explicación, hasta ahora no ha sido posible, como antes se indica,
  20. proporcionar una buena trabazón permanente entre la película vinílica y el metal recubierto con zinc. Parece ser posible que el copolímero de ácido metacrílico impida la formación de cloruro de hidrógeno o reaccione con el que se forme o, por lo menos, en cierto grado, impide la formación de la sal
  25. de zinc catalítica, o se opone a su acción catalizadora. Cualquiera que sea la explicación, el hecho observado es que el adhesivo que comprende el terpolímero de ácido metacrílico proporciona una buena trabazón inicial entre la película vinílica y el metal revestido con zinc electrolítico, trabazón
  30. que no se deteriora ni aun después de la exposición a tempe-



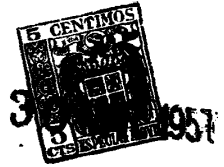
234602

- raturas elevadas, durante períodos de tiempo prolongados, como se demuestra por los datos anteriores. Estos resultados no son asequibles si se omite en la composición del adhesivo el terpolímero de ácido metacrílico,
5. o si éste se sustituye en la fórmula del adhesivo por algún otro polímero, tal como el copolímero de butadieno-acrilonitrilo. Debe observarse también que el copolímero cloruro de vinilo-acetato de vinilo, modificado con una pequeña cantidad de anhídrido maléico, es también un
10. componente esencial del adhesivo, dado que si este componente se omite no se obtienen los resultados deseados, ni aun en el caso de estar presente el terpolímero de ácido metacrílico.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, También
20. se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Norteamérica con fecha 20 de julio de 1956, nº 599.010, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento
25. y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de materiales laminados"; caracterizándose por lo siguiente:

- 12.- Procedimiento de obtención de materiales laminados, caracterizado porque éstos comprenden una
30. lámina de acero electrolíticamente revestida de zinc,



234802

5. unida, a una película de resina de cloruro de vinilo que comprende (A) un terpolímero del tipo del caucho de 40 a 80% de butadieno, de 10 a 50% de acrilonitrilo y de 2 a 25% de un ácido monocarboxílico, monoetilénicamente no-saturado, con 3 a 5 átomos de carbono y (B) un terpolímero resinoso de 5 a 20% de acetato de vinilo, de 80 a 95% de cloruro de vinilo y de 0,5 a 5% de un ácido carboxílico alfa, beta-olefínicamente no-saturado siendo las proporciones de (A) y (B), de 10 a 50 partes de (A) y, correspondientemente, de 90 a 50 partes de (B), por 100 partes de (A) y (B).

15. 2ª.- Procedimiento de obtención de materiales laminados, caracterizado porque éstos comprenden una película exterior de resina de cloruro de vinilo, una plancha de metal de base, y un adhesivo interpuesto entre la película de resina y el metal de base y constituida por la composición especificada en la reivindicación 1ª, en la que el ácido monocarboxílico monoetilénicamente no-saturado, es el ácido metacrílico.

20. 3ª.- Procedimiento de obtención de materiales laminados, caracterizado por obtenerse éstos uniendo una película previamente formada de resina de cloruro de polivinilo a un metal de base revestido con zinc electrolítico, por una combinación de etapas que comprenden el
25. poner en contacto el metal de base con solución de óxido de cromo para formar sobre el metal una superficie de cromato de zinc; el aplicar a dicha superficie una composición adhesiva que contiene (A) un terpolímero del tipo del caucho de 40 a 80% de butadieno, de 10 a 50% de
30. acrilonitrilo, de 2 a 25% de ácido metacrílico y (B) un

234602



- terpolímero resinoso de 5 a 20% de acetato de vinilo, 80 a 95% de cloruro de vinilo, y 0,5 a 5% de ácido maleico, siendo las proporciones de (A) y (B), 10 a 50 partes de (A) y, correspondientemente, 90 a 50 partes de (B) por 100 partes de (A) y (B), el calentar la base cubierta de adhesivo a una temperatura de 93° a 204°C., el aplicar la película de resina previamente formada a la base caldeada y revestida de adhesivo, haciendo pasar la película de resina y la base a través de la separación de un par de rodillos de laminación, por cuyo medio la película de resina y el metal de base se traban fuertemente entre sí.

- 4°.- Procedimiento de obtención de materiales laminados; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

MAR 1957  
UNITED STATES RUBBER COMPANY.

GOMEZ ACEBO Y MODESTO