249974

P.- 18.362.-

- 1 DIC. 1958

REINCHA I.

249974

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue, St. Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES DE CEMENTO ADHESIVO".-

---

La presente invención se refiere a las composiciones de cemento adhesivas o pegamentos y especialmente a las composiciones de este género que comprenden polímeros cauchosos y resinas de fenol aldehido solubles en el aceite y que reaccionan en caliente, que se han hecho reaccionar juntos en condiciones apropiadas y que se han puesto en dispersión en un vehículo volátil.

Según la invención, la composición perfeccionada de cemento adhesivo, susceptible de formar a partir de una delgada capa de revestimiento un vínculo coherente, tenaz, sólidamente

adherente a las superficies por simple evaporación del disolvente y sin calentamiento ulterior, comprende un complejo que ha reaccionado en caliente, de un polímero cauchoso sintético y de una resina de fenol aldehido soluble en el aceite y que reacciona en caliente, una resina solubilizante para este complejo y un disolvente volátil, siendo esta resina solubilizante de un tipo que es soluble en este polímero cauchoso sintético, siendo disuelto este complejo de manera estable en este disolvente y presentando esta composición adhesiva una viscosidad muy estable cuando es conservada a las temperaturas ordinarias.

Según otro de sus aspectos, la invención persigue un agregado compuesto perfeccionado que comprende un cuerpo sensible al calor unido firmemente y de manera adherente a otro cuerpo sólido por medio del residuo seco de una composición de cemento adhesiva, líquido que comprende en solución una resina de cumarona-indeno y un complejo que ha reaccionado en caliente, que comprende un copolímero cauchoso sólido, soluble, de butadieno-estireno y una resina de fenol aldehido soluble en el aceite y que reacciona en caliente, habiendo sido unido los elementos de este agregado compuesto a una temperatura sensiblemente normal y sin calentamiento ulterior.

La invención persigue todavía el procedimiento perfeccionado de fabricación de una composición de cemento adhesiva en forma de una solución estable, procedimiento que consiste en formar una mezcla homogénea de un polímero cauchoso sintético y de una resina solubilizante enteramente soluble en este, en calentar la mezcla a una temperatura de por lo menos 121 grados C. aproximadamente continuando a la vez la mezcla, hasta el momento en que esta mezcla se hace tenaz, coherente y elástica, permaneciendo todavía uniforme y soluble, en enfriar rapi-

damente esta mezcla y en disolverla en un disolvente volátil.

Las composiciones según la presente invención están destinadas a formar agentes de unión de aplicación sencilla, de fraguado rápido, que se adhieren firmemente a las superficies lisas y no porosas así como a las superficies rugosas y porosas, y para las cuales basta evaporar el disolvente volátil para que alcancen su resistencia de unión y su tenacidad máxima. Bajo la forma en que se entregan, las soluciones pueden presentar una viscosidad que permite aplicarlas con cuchillo o con brocha, o pueden ser extendidas hasta una pequeña viscosidad que permite su aplicación por proyección. Se comprueba además que conservan su viscosidad inicial durante largos periodos de almacenamiento. Cuando se aplican en forma de una capa de unión en superficie, por ejemplo para la unión de tapicerías o de telas de guarnición para los chasis de automóvil de acero o los muebles metálicos, se comprueba que el residuo seco de estas composiciones de cemento adhesivo proporcionan una unión extremadamente sólida, elástica y tenaz.

Según las proposiciones de la técnica anterior conocidas de la solicitante, que sugieren la utilización de polimeros cauchosos sintéticos y de intermediarios de reacción de la resina de fenol aldehido soluble en el aceite y que reaccionan en caliente, para el cementado o la unión de ciertas superficies, la aplicación a estas superficies debía hacerse en la forma de una mezcla de componentes que habían reaccionado parcialmente y todavía en estado líquido, o en la forma de una solución de componentes que no habían reaccionado o habían reaccionado parcialmente en un disolvente volátil, exigiendo así un calentamiento ulterior con el fin de producir una unión sólida entre el objeto y la capa de cemento, y/o de aumentar

la resistencia interna de la composición blanda o fluida en el estado inicial. Es evidente que las composiciones consideradas por la invención y que se endurecen o fraguan por simple evaporación del disolvente a las temperaturas ordinarias se distinguen de las composiciones que exigen un calentamiento después de su aplicación en forma de una película para efectuar una reacción química indispensable entre los ingredientes. Además, el calentamiento constituye una operación larga y costosa y puede además dañar las materias o las superficies a unir; así es como, por ejemplo, los tejidos delicados o los colorantes sensibles al calor u otras materias sensibles al calor pueden ser alterados.

Se ha descubierto, según la invención, que se puede obtener una composición de cemento adhesivo ventajosa en forma de solución a partir de un complejo preformado que ha reaccionado con el calor, de un polímero sintético cauchoso y de una resina de fenol aldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente, preparada en condiciones apropiadas. Se han preparado composiciones de este género, que presentan una viscosidad relativamente estable en largos períodos de envejecimiento a las temperaturas normales y que, aplicadas a superficies tales como los paneles metálicos, el papel, la tela, los tejidos impregnados, etc., y que se han podido secar sobre estas superficies, les proporcionan un modo de unión muy adherente, así como un alto grado de solidez, de tenacidad y de resistencia interna en el interior del revestimiento de cemento también seco.

Con el fin de describir rápidamente una composición y un procedimiento que permiten obtener según la invención los resultados deseables indicados, se da el ejemplo siguiente, en el cual las composiciones están dadas en partes en peso,

Ejemplo 1.-

Polímero cauchoso sintético (caucho GR-S): 700;

Antioxidante (tal como fenil-alfa-naftilamina): V;

Resina de cumarona-indeno : 70;

Resinato de cinc : 35;

Resina de fenol aldehido, soluble en el aceite, que reacciona en caliente : 140;

Oxido de magnesio : 35;

Carbonato de magnesio : 35;

Disolvente hidrocarbonado volátil : 3.045;

Agente reductor de la viscosidad "Bondogen" : 15.

Mezclar el antioxidante y el caucho GR-S en un mezclador de caucho utilizando rodillos fríos. Colocar la mezcla amasada en un mezclador interno fuerte que haya sido moderadamente calentado, por ejemplo, por vapor a 2,8 kg/cm^2 y añadir los ingredientes resinosos; cuando el lote está bien mezclado añadir el óxido de magnesio y poner la temperatura del lote a 138-149 grados C., regulando convenientemente la presión de vapor en el encamisado del mezclador; mantener el lote a esta temperatura continuando mezclando durante 45 minutos en cuyo momento el lote es tenaz y elástico pero todavía uniforme y homogéneo, dejar enfriar ligeramente, añadir el carbonato de magnesio y luego enfriar rápidamente hasta 93 grados C. aproximadamente, temperatura por debajo de la cual se añade el disolvente y el "Bondogen" al mismo tiempo y en pequeña proporción, de manera que se obtenga una solución uniforme.

Como ejemplo específico de un caucho sintético que puede ser utilizado en la fórmula anterior, se puede citar un copolímero de butadieno-estireno preparado por ejemplo por medio de 72 partes de butadieno y 28 de estireno y que es casi completamente

5 CENTIMOS 5 CTS ESPECIAL MOVIL

soluble en disolventes hidrocarbonados cadena no ramificada. Se pueden utilizar otras proporciones de monómeros introduciendo modificaciones apropiadas en la fórmula y/o en el desarrollo de las operaciones. Cuando se aumenta el porcentaje de butadieno en el copolímero, se comprueba ordinariamente una cierta disminución de la solubilidad. Se han mostrado útiles los copolímeros que contienen proporciones más fuertes de estireno, que llegan incluso hasta 50% del total; en efecto, estos polimeros se disuelven más fácilmente y se endurecen con una proporción un poco menor de la resina fenólica que los que utilizan porcentajes más elevados de butadieno. Los copolímeros con dos componentes pueden ser sustituídos por otros copolímeros si se desea; así, un copolímero con 72 % de butadieno, 13 % de estireno y 15 % de piridina vinílica se ha mostrado como un polímero cauchoso sintético eficaz para ser utilizado en las composiciones de cemento según la invención.

Entre las numerosas resinas de fenol aldehido solubles en el aceite y que reaccionan en caliente que se pueden encontrar actualmente en el comercio y que convienen para el objeto de la invención, se pueden citar las siguientes, a título de ejemplo:

Bakelite BR-3360: un producto intermedio de reacción resinoso del formaldehido y del fenol p-fenílico con catalizador alcalino;

ambersol ST-137: un producto intermedio de reacción resinoso del formaldehido y del fenol octílico p-secundario con catalizador alcalino;

Varcum 810 A: un producto intermedio de reacción resinoso del formaldehido y del fenol butilico p-terciario con catalizador alcalino;

Super-Beckacite 1003: un producto intermedio de reacción resinoso de fenoles alcohil- sustituídos mezclados (sobre todo de butilo p-terciario) y de formaldehido con catalizador alcalino;

Arofeno número 700: un producto intermedio de reacción del fenol amílico p-terciario y de formaldehido con catalizador alcalino.

La patente americana nº 2.320.126 del 4 de octubre de 1941, de Groff y otros indica diversas resinas de fenol aldehido solubles en el aceite, que reaccionan en caliente, susceptibles de ser utilizadas para la producción de las composiciones según la invención.

Como ya se ha señalado, la proporción de resina fenólica utilizada, depende de preferencia, entre otros factores, del tipo de polímero cauchoso sintético. Por ejemplo, cuando se utiliza una resina de fenol aldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente, preparada a partir de una molécula-gramo de fenol amílico p-terciario y de 1,5 moléculas-gramo de formaldehido, que han reaccionado hasta un punto de fusión de 65,5-99 grados C. (método del tubo capilar con calentamiento rápido para evitar la reacción durante el ensayo) se ha comprobado que hasta una cantidad tan pequeña como de uno a dos partes de esta resina por cien partes del copolímero son 50 % de butadieno-50 % de estireno para asegurar mejoras importantes de adherencia y de resistencia interna en la composición de cemento adhesivo obtenida, se ha descubierto que una proporción de 13 a 15 partes de resina por 100 partes de un polímero 72-28 es satisfactoria para obtener una alta resistencia interna de la película seca así como de las características de envejecimiento prolongado para la solución; finalmente, se ha descubierto que una propor-

ción de 50 partes de la resina por 100 partes de ciertos polimeros, daba todavía una solución susceptible de ser utilizada para ciertas aplicaciones y que, aplicada a diversas superficies y secada sobre estas, forma una película de cemento muy adherente, muy coherente, tenaz y elástica. La proporción preferida de resina fenólica con relación al polímero varía también en una cierta medida en función de la composición de la resina, es decir, del tipo del fenol sustituído, de la proporción molecular del aldehido, del grado de reacción, etc. Sin embargo, para la mayoría de las composiciones que emplean el caucho GR-S ordinario y cualquiera de las resinas fenólicas particulares mencionadas más arriba, se ha comprobado que una proporción próxima a la indicada en el ejemplo anterior es la más ventajosa.

Las resinas de fenol aldehido solubles en el aceite, que reaccionan en caliente, empleadas solas, se hacen rápidamente insolubles tanto en los aceites secantes como en el caucho sintético, así como en los disolventes volátiles ordinarios cuando se calientan. Las combinaciones de estas resinas con el caucho sintético se hacen también insolubles con el calentamiento y no se ha podido disponer hasta ahora en la técnica de tales productos de reacción en caliente en una solución aplicable por frotamiento o por brocha. Se ha descubierto ahora, según la invención, que la adición de ciertas sustancias resinosas, al mismo tiempo que otros ingredientes, a las mezclas de caucho y de resina fenólica sin ninguna reacción, seguida de una reacción ulterior en condiciones apropiadas como se ha indicado claramente en los diversos ejemplos, da un producto ventajosamente endurecido, que ha reaccionado, pero todavía soluble, que presenta además propiedades de adherencia mejoradas frente a una

gran variedad de superficies.

Una resina de cumarona-indeno particular que ha dado buenos resultados en la fórmula indicada más arriba, es la Cumar W-2-1/2 que es una resina de cumarona-indeno con punto de ablandamiento de 149 grados C. Otra resina conveniente es la Piccolyte S-100 que es una resina de terpeno termoplástico con hidrocarburos puros que tiene un punto de ablandamiento de 100 grados C. Aunque esta resina puede, en ciertos casos servir para sustituir enteramente la resina de cumarona-indeno, se han obtenido resultados particularmente buenos, especialmente en lo que concierne a la estabilidad de la viscosidad de la solución final de cemento, utilizando una mezcla de tres partes de Cumar W-2-1/2 de una parte de Picolyte S-100.

Se pueden utilizar también resinas del tipo de la colofonia; el resinato de cinc del ejemplo anterior que contiene de preferencia de 4 a 6 % aproximadamente de cinc combinado, es una colofonia de esta clase. El ester-goma, el abietato de metilo o la colofonia acumulada con otros ejemplos de resinas apropiadas del tipo colofonia, que se pueden añadir a la mezcla de caucho sintético y de resina de fenol aldehido soluble en el aceite que reacciona en caliente antes de cualquier calentamiento para obtener una base de cemento soluble. La colofonia misma o las resinas del tipo colofonia que presentan un alto índice de acidez, están menos indicadas en la mezcla inicial, aunque se puedan añadir ventajosamente a la solución final para obtener ciertas propiedades deseables. Sin embargo, estas mismas resinas pueden ser añadidas a los reactivos secos con un éxito completo, siempre que el óxido de magnesio u otras materias análogas sean igualmente añadidas antes del calentamiento.

El óxido de magnesio o el óxido de cinc, el óxido de vario, el óxido de calcio, el hidrato de aluminio o cualquier otra materia de base reactiva equivalente parece ejercer una cierta acción suplementaria de aceleración de la velocidad de reacción entre el caucho sintético y la resina de fenol-aldehido soluble en el aceite que reacciona en caliente, así como la acción deseable mencionada más arriba, consistente en reducir el índice de acidez de las resinas ácidas cuando las hay. Aunque se puedan preparar cementos adhesivos que no contengan ningún compuesto metálico de este género, se comprueba que estas mezclas requieren un calentamiento más largo, o a temperatura más elevada y no son tan fácilmente solubles.

Se ha comprobado que una composición de cemento adhesivo preparada como en el ejemplo 1, utilizando el polímero GR-S a 72/28, la Super Beckacite 1003 y la Cumar W-2-1/2 presenta una viscosidad constante al envejecer a la temperatura ordinaria, una aplicación fácil a diversas superficies, por ejemplo por pinal, y puede ser utilizada con éxito para asegurar una unión mejorada entre la tela, el papel o las superficies de cuero o el equivalente.

Ejemplo 2.

Polímero cauchoso sintético GR-S: 100;

óxido de magnesio: 4;

óxido de cinc: 0,5;

Cumar W-2-1/2: 60;

Piccolyte S-100: 20;

resina de fenol aldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente;

(fenol de amil p-terciario y formaldehido 1: 1-1/2 1/1,5): 20;

petro-benzol: 500;

alcohol etílico: 10.

Mezclar el óxido de magnesio y el óxido de cinc en el GR-S utilizando rodillos fríos y una duración de mezcla mínima. Mezclar el lote amasado y las resinas en un mezclador interno fuerte a una temperatura no superior a 104 grados C. aproximadamente durante media hora aproximadamente o hasta la uniformidad de la mezcla. Prosiguiendo la mezcla, poner el lote a 138-149 grados C y mantener esta temperatura durante 60 minutos aproximadamente, en cuyo momento se comprueba que la masa que era primero blanda y plástica, se ha hecho tenaz y elástica y se ha retirado del fondo y de las paredes del mezclador interno. En este momento, una pequeña fracción del lote forma todavía una banda lisa alrededor de un rodillo de agitador frío si se ensaya por agitación en un agitador de caucho. Si se prolonga el calentamiento, puede comprobarse la formación de grumos en la masa, y obtener una cierta disminución de solubilidad. Temperaturas más bajas, por ejemplo de 121 a 132 grados C., requieren de ordinario un calentamiento un poco más prolongado y son normalmente menos ventajosas, aunque puedan ser utilizadas con éxito temperaturas de 121 grados y hasta 177 grados o incluso un poco más elevadas. Enfriar rápidamente el lote hasta una temperatura de seguridad y añadir el petro-benzol en pequeña cantidad para obtener una solución uniforme. El alcohol se añade durante la adición del disolvente y sirve para reducir la viscosidad de la composición final.

La composición del ejemplo 2 presenta una viscosidad conveniente para permitir su aplicación con pistola y conserva esta viscosidad en largos períodos de envejecimiento a las temperaturas ordinarias. Este producto es de una utilidad particular para la unión sólida de materias fibrosas o porosas a

superficies no porosas, como por ejemplo en la unión de bandas de calafateado o de tela de tapicería a las puertas y a los paneles metálicos de los automóviles, aplicación para la cual la posibilidad de aplicar con pistola la solución, su secado rápido y la adherencia rápida de la materia durante la aplicación así como la alta resistencia de la unión obtenida presentan ventajas notables respecto a los cementos de caucho sintético conocidos previamente, que requieren un calentamiento o un tratamiento de endurecimiento suplementario después de la aplicación.

Se han utilizado resinas duras que tienen un punto de fusión próximo a 149 grados C. en proporción que se eleva hasta 100 partes en total o incluso más, en composiciones de fórmulas similares a la indicada, para producir composiciones de cemento adhesivas susceptibles de constituir vínculos sólidos y tenaces sobre diversas superficies. Es posible sustituir estas resinas de alto punto de fusión en todo o en parte por resinas más blandas, que tienen por ejemplo un punto de fusión de aproximadamente 105 a 110 grados C., o incluso 93 grados C, o menos todavía, si el vínculo buscado puede ser un poco menos coherente. Ejemplo: resinas de este género son proporcionadas por la Cumar MH y la Piccolyte S-100.

Ejemplo 3.

Polímero de caucho sintético GR-S: 100;

óxido de magnesio : 5

resina de cumarona-indeno que funde a 149 grados C.: 20;

resinato de cinc, con 4,8% de cinc combinado: 10;

resina de fenol aldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente que funde a 65,5 - 99 grados;

(tubo capilar) : 15;

petro-benzol: 600;

alcohol etílico: 12.

Agitar el óxido de magnesio en el GR-S como en el ejemplo 2. Mezclar el lote agitado con la resina de cumarona-indeno en el mezclador caliente; añadir la resina fenólica y mezclar hasta la homogeneidad; calentar luego a 138-149 grados C. con mezcla prolongada durante 45 minutos en total aproximadamente añadiendo el resinato de cinc después de los primeros 30 minutos. En este momento la mezcla seca es tenaz y elástica, pero todavía uniforme. Enfriar rápidamente ; si se desea, se pueden añadir de 15 a 20 partes de agua en el lote en este momento para facilitar el enfriamiento. El agua es retirada por volatilización antes de la adición del disolvente. Disolver en el petro-benzol añadiendo el alcohol etílico después que ha sido incorporada aproximadamente la mitad del disolvente.

La composición anterior ha sido aplicada por frotamiento sobre bandas de tela secadas al aire durante 15 minutos y las superficies revestidas han sido comprimidas entre ellas a mano por medio de un rodillo. Después de envejecimiento durante cuatro días a la temperatura ambiente (para asegurar la eliminación completa del disolvente volátil) estas muestras han sido arrancadas una de otra sobre una máquina de ensayos a tracción; fué necesaria una fuerza de 4,5 kg. por cm. de anchura para separar las bandas. Por el contrario, cuando los ingredientes de la fórmula indicada habían sido mezclados en frío y sin ninguna reacción térmica, el esfuerzo de arranque necesario fué solo de 1,25 kg. por cm. de anchura.

Ejemplo 4.

Polímero cauchoso sintético (butadieno-estireno 50-50): 500;

óxido de magnesio; 10;

resina de fenol-aldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente, tal como baketile BR-3360: 5;

resina de cumarona-indeno p.f. 149 grados c.: 200;

petro-benzol: 1400;

benceno: 100;

Cuando se mezcla según los principios indicados más arriba, con mezcla previa hasta la homogeneidad de la masa, calentamiento hasta un estado tenaz y elástico pero todavía uniforme y soluble, enfriamiento rápido hasta una temperatura inferior al punto de reacción, y disolución en la mezcla disolvente, esta composición de cemento adhesivo líquido presenta una viscosidad muy estable y forma un vínculo altamente adherente, firme y tenaz, tanto sobre las superficies porosas como no porosas, por simple aplicación y evaporación del disolvente sin ningún calentamiento ulterior. El benceno parece contribuir a asegurar la disolución completa de la mezcla calentada aunque se puedan obtener soluciones aplicables en forma de revestimiento con ayuda de petro-benzol o de otros disolventes a los hidrocarburos parafínicos solos.

Con el contenido reducido en resina fenólica del presente ejemplo, es posible obtener una solubilidad adecuada con una proporción algo menor de resina solubilizante. Así, se pueden añadir a la mezcla seca 50 partes de resina de cumarona-indeno; después de calentamiento, endurecimiento, enfriamiento y disolución de la mezcla, se puede añadir entonces y disolver el resto de la resina (150 partes). Se obtiene así una solución igualmente estable y un cemento ligeramente más tenaz.

Ejemplo 5.

Polímero cauchoso sintético GR-S: 500;

óxido de magnesio : 20;

Cumar W-2-1/2: 200;

colofonia (que puede haber sufrido un tratamiento térmico) : 50;

resina de fenol aldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente, tal como arofene nº 700: 250;

Heptano: 1250;

alcohol etílico: 25.

Los ingredientes anteriores son mezclados como se ha indicado en los ejemplos anteriores, prolongándose el calentamiento a una temperatura de 121 grados C. aproximadamente o por encima hasta la obtención de la tenacidad deseada. La solución final, permaneciendo bastante viscosa, es todavía susceptible de ser fácilmente extendida y conviene, por ejemplo, para la unión de superficies altamente porosas cuando se quiere evitar la gran penetración obtenida con las soluciones menos viscosas.

Las resinas de modificación o de solubilización que se ha descubierto convienen para las necesidades de la invención, son solubles a su vez o completamente compatibles con el polímero caucho so sintético particular que ha de ser utilizado, como lo prueba la transparencia de una película del polímero y de la resina combinados. Por ejemplo, el caucho GR-S y la cumar W-2-1/2 puede ser combinados en las proporciones indicadas por ejemplo en el ejemplo 1, ya sea por amasado en seco, ya sea por disolución en un disolvente volátil apropiado, y la composición obtenida puede estar constituída en una película delgada, Incluso después de un estirado moderado, tal película no presenta una perturbación superior a la del caucho sintético no modificado. Se conocen por otra parte materias resinosas que provocan una perturbación intensa de estas películas compuestas; incluso si estas resinas son completamente solubles en los disolventes empleados, se comprueba que no son de ninguna utilidad en la preparación de las

composiciones de cemento adhesivas solubles del tipo considerado aquí. Es sorprendente comprobar que las resinas preferidas, tales como las resinas de cumarona-indeno con alto punto de fusión mencionadas más arriba, siendo compatibles con el caucho sintético y además solubles en las mezclas de caucho sintético y de disolvente, no son enteramente solubles en el disolvente solo. Sin embargo, estas resinas imperfectas o ligeramente solubles tienen la facultad de hacer soluble la mezcla tratada en caliente del caucho sintético y de la resina de fenol-aldehido, cuando se utilizan con este según los principios de la invención, como lo ilustran los ejemplos anteriores.

En la determinación de los factores el calentamiento de las composiciones según la invención, los tiempos y las temperaturas indicados en los ejemplos específicos se han encontrado convenientes basándose sobre la utilización de un mezclador interno tal como una máquina mezcladora y amasadora universal Baker-Perkins modelo 18, siendo las cargas en kilogramos las obtenidas en la fórmula en partes en peso. Para otros mezcladores u otras importancias de los lotes, así como para el caso de composiciones diferentes, está claro que ciertas variaciones en el tiempo y/o en las temperaturas de calentamiento se podrán revelar como necesarias o útiles. En cualquier caso, se ha comprobado poder controlar la operación de calentamiento por examen visual del lote, acompañado en ciertos casos por ensayos manuales sencillos. La mezcla seca inicial, inmediatamente después del calentamiento hasta la temperatura de reacción de aproximadamente 121 a 176 grados C. es blanda y plástica, se pega a las paredes y al fondo del mezclador y ofrece un aspecto liso y brillante. En el curso del calentamiento, la tenacidad de la mezcla aumenta poco a poco de modo que en un momento dado su resisten-

cia interna supera el valor de su adherencia al metal y todo el lote entero se retira del fondo del mezclador bajo la acción de las palas y forma un montón compacto o una masa homogénea que rodea y está encima de las palas. Es poco después de este momento cuando se comprueba que si se extiende una parte del lote en forma de una hoja sobre un amasador frío, la materia es excesivamente tenaz y elástica, siendo casi tan resistente a la perforación cuando se prueba con la presión del pulgar como lo es la película de caucho vulcanizado de una pelota de caucho hinchado. Además la masa es lisa y homogénea y ofrece una superficie netamente brillante. Bajo este estado, la materia presenta una adherencia y una resistencia interna adecuadas para permitir su utilización en las composiciones del cemento adhesivo, siendo a la vez soluble, Prolongando el calentamiento sin embargo, el lote adopta enseguida una consistencia pulverizable, deshaciéndose en grumos cada vez más pequeños que es imposible volver a trabajar para formar una hoja uniforme. La superficie pierde brillo, y se comprueba que el lote no es ya soluble en los disolventes preferidos según la invención.

Añadiendo una resina apropiada en un momento conveniente del procedimiento y controlando lavelocidad y la intensidad de las diversas modificaciones que intervienen, así como por otros medios que resaltan de un examen de los ejemplos espefíoicos indicados así como del conjunto de la exposición, es posible según la invención producir en forma de una solución estable una composición de cemento adhesivo hecha sensiblemente tenaz y que ha reaccionado que, por aplicación a una superficie y evaporación del disolvente volátil, forma un vínculo adherente sólido sobre esta superficie y un revestimiento tenaz y coherente sobre ésta. Las superficies que han sido pegadas una a otra por medio

de composiciones de cemento adhesivas perfeccionadas según la invención, se encuentran perfectamente unidas sin necesidad de ningún calentamiento, tratamiento de endurecimiento u otro tratamiento cualquiera ulterior.

N O T A

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

1º. - Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones de cemento adhesivo, caracterizadas por que es suceptible de formar por medio de un revestimiento delgado un vínculo sólidamente adherente, tenaz y coherente sobre las superficies por simple evaporación del disolvente y sin calentamiento ulterior, y comprende un complejo que ha reaccionado en caliente, de un polímero cauchoso sintético y de una resina de fenol-aldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente, una resina solubilizante para este complejo y un disolvente volátil, siendo esta resina solubilizante de un tipo soluble en dicho polímero cauchoso sintético, siendo disuelto este complejo de una manera estable en este disolvente y presentando la composición adhesiva obtenida una viscosidad muy estable cuando es conservada a la temperatura ordinaria.

2º. - Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque la composición comprende un complejo que ha reaccionado en caliente formado por 100 partes en peso de un polímero cauchoso sintético y 10 a 25 partes de resina de fenol-aldehido soluble en el aceite

que reacciona en caliente, y de una resina solubilizante para este complejo en proporción apreciable pero no superior a cuatro veces aproximadamente a la de la resina de fenol-aldehido, siendo disuelto el conjunto en un disolvente de hidrocarburo volátil, siendo esta resina solubilizante del tipo termoplástico y teniendo un punto de fusión sensiblemente superior a la temperatura ordinaria, caracteriza también por que es soluble tanto en dicho polímero cauchoso como en las soluciones de este polímero en el disolvente de hidrocarburo, siendo formado este complejo haciendo reaccionar dicho polímero cauchoso y dicha resina de fenol-aldehido durante un trabajo mecánico efectuado sobre éstos en un mezclador interno en presencia de dicha resina solubilizante, a una temperatura del orden de 121 a 177 grados C, siendo ese complejo así formado disuelto de modo estable en dicho disolvente de hidrocarburo y teniendo la composición adhesiva obtenida una viscosidad muy estable a las temperaturas ordinarias.

32. - Mejoras según los puntos anteriores caracterizadas porque la composición comprende un complejo, que ha reaccionado en caliente, formado por 100 partes en peso de un polímero cauchoso sintético de butadieno-estireno y 10 a 25 partes de una resina de fenol-aldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente y por una resina de cumarona-indeno presente en proporción apreciable pero no superior a cuatro veces aproximadamente la de dicha resina de fenol-aldehido, siendo disuelto el conjunto en un disolvente de hidrocarburo volátil, presentando la resina de cumarona-indeno un punto de fusión comprendido entre 93 y 149 grados C. aproximadamente, caracterizada también porque es soluble en el polímero cauchoso así como en las soluciones de éste en dicho disolvente de hidrocarburo, estando formado dicho complejo haciendo reaccionar este polímero cauchoso y esta resina de fenol-

aldehido trabajándolas mecánicamente en un mezclador interno en presencia de dicha resina de cumarona-indeno a una temperatura del orden de 121 a 177 grados C. hasta que dicho complejo presenta una resistencia interna elevada pero sea todavía soluble, siendo el complejo así formado disuelto de modo estable en el disolvente de hidrocarburo y presentando la composición adhesiva una viscosidad muy estable a las temperaturas ordinarias.

4ª. - Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque el complejo que ha reaccionado en caliente se forma en presencia de óxido de magnesio.

5ª. - Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque la composición está constituída por una solución en un disolvente de hidrocarburo volátil, de la mezcla tenaz y elástica pero todavía uniforme y soluble, homogénea, hecha tenaz en caliente, de ingredientes que comprenden 100 partes de un copolímero cauchoso soluble de monómeros que comprenden el butadieno y el estireno, 10 a 25 partes de una resina de fenol-aldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente, que funde a 65,5 - 99 grados C., por lo menos dos partes aproximadamente de óxido de magnesio y de 10 a 100 partes de una resina de cumarona-indeno que funde a 93,5 - 149 grados C., estando esta solución en forma de un líquido que puede ser vertido, y presentando una viscosidad muy estable a las temperaturas ordinarias.

6ª. - Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque el complejo que ha reaccionado en caliente se forma en presencia de óxido de cinc.

7ª. - Mejoras según los puntos anteriores caracterizadas porque la composición de cemento adhesivo está en forma de una solución estable y es capaz de formar un vínculo sólido, tenaz, adherente y resistente al calor sobre las superficies por simple

aplicación y evaporación del disolvente a las temperaturas ordinarias y sin calentamiento ulterior, y se obtiene a partir de los ingredientes siguientes, cuya composición se da en partes en peso: copolímero cauchoso de butadieno-estireno, 100 partes; óxido de magnesio, de dos a 5 partes; resina de cumarona-indeno dura, de 10 a 100 partes; resina de fenol-formaldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente de 1 a 50 partes; disolvente de hidrocarburo volátil, por lo menos 250 partes.

82. - Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque la composición de los ingredientes es la siguiente, en partes en peso: copolímero cauchoso de butadieno-estireno, 100; óxido de magnesio, de 2 a 5; resina de cumarona-indeno que funde a 149 grados C., 60; resina de terpeno termoplástico de hidrocarburo puro que funde a 100 grados C., 20; resina de fenol-formaldehido soluble en el aceite, que reacciona en caliente, que funde a 85,5 - 99 grados C., 20; disolvente de hidrocarburo volátil por lo menos 500.

92. - Mejoras según los puntos anteriores, para obtener adhesivos en solución estable, que consisten sucesivamente en formar una mezcla homogénea de un polímero cauchoso sintético, de una resina solubilizante enteramente soluble en éste y de una resina de fenol-aldehido soluble en el aceite, y que reacciona en caliente, en calentar esta mezcla a 121 grados C., aproximadamente por lo menos con mezcla prolongada, y hasta el momento en que esta mezcla se hace tenaz, coherente y elástica pero todavía uniforma y soluble, en refrigerar rápidamente esta mezcla y finalmente disolverla en un disolvente volátil.

10ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones de cemento adhesivo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,

249974

-1 DI

para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 1 DIC. 1959

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

JVM.