

249975

P.- 18.361

Rehecha I

1 DIC. 1955



249975

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 DIEZ 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 composiciones de cementos adhesivos capaces de constituir medios de unión tenaces, adherentes y que resisten al calor sobre las superficies metálicas lisas.

5 Según la invención, la composición de cemento adhesivo líquido perfeccionada comprende una resina de fenol-aldehído que reacciona en caliente y un polímero cauchoso de butadieno-acrilonitrilo en un vehículo líquido volátil, siendo esta resina soluble en la acetona metil-etílica e insoluble en el benceno y siendo esta composición susceptible de formar un ligan-

lo

249975



te tenaz resistente al calor, sólido y adherente sobre superficies metálicas continuas lisas.

5 La invención persigue también una materia perfeccionada en hoja delgada transparente no termoplástica, flexible, tenaz y resistente a los disolventes aromáticos, que comprende una mezcla que ha reaccionado en caliente de un polímero de butadieno butileno cauchoso y de una resina de fenol-aldehído que reacciona en caliente soluble en la cetona metil-etílica pero insoluble en el benceno.

10 La invención persigue también un procedimiento perfeccionado para la fabricación de una composición de cemento adhesivo líquido, susceptible de formar un revestimiento tenaz, resistente al calor, unido sólidamente por adherencia sobre las superficies metálicas continuas lisas, procedimiento que consiste en añadir a un polímero cauchoso de butadieno-acrilonitrilo 15 una cantidad igual a 0,5 a diez veces su peso aproximadamente de una resina de fenol-aldehído que reacciona en caliente, soluble en la cetona metil-etílica, insoluble en el benceno, en presencia de un disolvente volátil.

20 Se han propuesto ya, en el pasado resinas sintéticas, polímeros cauchosos naturales o sintéticos así como combinaciones de estas materias como adhesivos para diversas operaciones de revestimiento y de cemento. Numerosas resinas del tipo fenol-aldehído constituyen un vínculo adherente excelente 25 para la madera, el tejido y muchas otras superficies, pero estas resinas son relativamente frágiles y no se adhieren bien al metal o se hienden fácilmente a lo largo de planos próximos a la superficie metálica bajo el efecto de choques mecánicos o térmicos. Por otra parte, los polímeros de caucho natural y sintético tales como el cloropreno polimerizado, los co-

30

249975



polímeros de butadieno-estireno o de butadieno acrilnitrilo, y el equivalente, en el estado no endurecido, y más aún cuando son vulcanizados por el azufre, presentan una adherencia relativamente mediocre con relación a las superficies metálicas y otras.

5 Además, estos materiales son elasticos y los revestimientos aplicados a partir de una solución y secados sobre la superficie metálica pueden ser fácilmente separados arrancándolos en forma de películas continuas. Muchas de estas materias polimerizadas cauchosas conigualmente solubles en los carburantes industriales
10 y especialmente en los hidrocarburos aromáticos.

Se ha sugerido por otra parte la utilización de combinaciones de caucho natural o sintético con ciertas resinas de fenol-aldehido especificas, por ejemplo para el pegado del caucho a los tejidos o para la unión del contrachapado. En estas
15 composiciones, se ha encontrado hasta ahora indispensable utilizar resinas de fenol-aldehido solubles en el aceite, con el fin de conseguir la perfecta compatibilidad que hay que buscar entre el caucho y la resina. Se obtienen estas resinas solubles en el aceite haciendo reaccionar los aldehidos con ciertos fenoles
20 sustituidos, que presentan solamente dos posiciones reactivas y que contienen, de preferencia, por lo menos tres átomos de carbono en los grupos de sustitución. La presencia de estos grupos de sustitución ha sido sobre todo considerada como responsable de la compatibilidad de la resina con los polímeros
25 y del valor de las composiciones resultantes, pero estos grupos de sustitución, comunican también a la resina y a la composición resultante un grado de solubilidad en los hidrocarburos aromáticos que es un inconveniente para muchas aplicaciones.

La invención persigue la fabricación de composiciones de cemento adhesivas, en forma de soluciones que, cuando se apli-

30

249975



can a superficies tales como paneles metálicos y después de se-
cado sobre estas superficies, forman revestimientos tenaces, re-
sistentes en caliente y firmemente adherentes, insolubles en los
hidrocarburos aromáticos. Otro objeto de la invención consiste
5 en un vínculo tenaz, resistente al calor, sólidamente adherente
e insoluble en el benceno, entre dos superficies adyacentes.

Otro objeto todavía consiste en una unión tenaz resisten-
te al calor, adherente e insoluble en el benceno, entre una su-
perficie metálica lisa y una superficie orgánica, unión obteni-
10 da por medio de una composición de cemento adhesivo que com-
prende una resina de fenol aldehído insoluble en el aceite.
Otros objetos resaltarán de lo que sigue de la descripción.

Las composiciones según la invención son útiles para la
unión con los metales de numerosas materias tales como la ma-
15 dera, los tejidos, los polímeros sintéticos, las partículas
abrasivas y otras sustancias, y son además útiles para la unión
de la madera a la madera o a los tejidos, del cuero a los teji-
dos, de resinas sintéticas plastificadas o no o de polímeros
a los cueros, así como para muchas otras operaciones que re-
20 quieren la formación de un revestimiento de superficie solida-
mente adherente o de una capa de cemento intermedia. Para ci-
tar una aplicación específica, se puede unir sólidamente un
revestimiento protector que comprende un polímero cauchoso
sintético resistente, que en sí mismo, presente una adheren-
25 cia mediocre frente a metales con superficies pulidas de alu-
minio o de otros metales por medio de una capa intermedia de
una composición de cemento, preparada según la invención. Es-
ta unión presenta un interés particular para el establecimiento
de las guarniciones resistentes a los carburantes y estan-
30 cas para los depósitos "en el ala" en los aviones, aunque se

249975



puede pensar en otras numerosas aplicaciones.

Las composiciones que según la invención llenan las condiciones indicadas más arriba comprenden: 1ª resinas de fenol-aldehído solubles en la cetona metilética pero insolubles en el benceno, formadas por la reacción de aldehídos con fenoles que ofrecen por lo menos tres posiciones reactivas; 2ª los copolímeros cauchosos del butadieno y del acrilonitrilo.

Ejemplo 1.- A título de ejemplo preferido, una resina de fenol-aldehído se puede preparar a partir de fenol y de una combinación de acetaldehído y de formaldehído, de la manera siguiente:

A 1 molécula-gramo de fenol (C^6H^5OH), que contiene aproximadamente 1% de ácido clorhídrico como catalizador, añadir 1/2 molécula-gramo de acetaldehído en pequeñas cantidades y agitando. El pH ha de ser aproximadamente 1,0. Calentar con reflujó durante media hora permaneciendo la temperatura del lote aproximadamente a 106° C, y luego calentar al aire libre hasta 130° C para expulsar el agua. Enfriar a 95° C y añadir de 0,5 a 0,6 molécula-gramo de formaldehído en forma de hexametilentetramina. Calentar prudentemente hasta la disolución de esta última sal y elevar la temperatura a 110° C, y luego verter el lote y enfriar rápidamente. Se obtiene un intermedio resinoso sólido, bastante frágil, soluble en la cetona metilética pero insoluble en el benceno. Por el ensayo en el tubo capilar con una elevación de temperatura de 5° C por minuto se ve que la resina presenta un punto de fusión inicial provisional de aproximadamente 80 a 90° C. El punto de fusión aumenta si se prosigue el calentamiento.

En el ejemplo anterior, es el fenol mismo el que se utiliza. Otros fenoles que presenten por lo menos tres posiciones

249975



de reacción, tales como el m-cresol, el fenol-m-etílico, el
aym-xilenol, el resorcinol, el p-p'-dihidroxidifenilo, etc.
pueden sustituir al fenol en todo o en parte. Se comprueba
que el orto-cresol ofrece una resina que no es enteramente in-
soluble en el benceno, sin embargo las mezclas de cresoles,
5 por ejemplo una mezcla de 80 partes de m-cresol y de 20 partes
de o-cresol parecen enteramente satisfactorias a este respecto,
y el o-cresol mismo puede ser utilizado cuando una insolubili-
dad total de la resina en el benceno no es indispensable. Una
10 resina de este género no es siempre considerada como "soluble
en el aceite" por comparación con las resinas preparadas a par-
tir de fenoles sustituidos, con dos posiciones reactivas, que
contienen tres átomos de carbono o más en el grupo de sustitu-
ción, tal como por ejemplo el fenol butílico p-terciario.

15 Las resinas de meta-cresol-aldehído son en general un po-
co más blandas que las resinas de fenol aldehído y, además, en
durecen un poco menos deprisa con el calor; como la resina de
fenol-aldehído del ejemplo 1, se preparan normalmente con ayu-
da de un catalizador apropiado. Aunque se prefiere un cataliza-
20 dor ácido para la reacción inicial de estos cuerpos particula-
res como se indica en el ejemplo, la reacción consecutiva para
la fase que da el producto soluble en la cetona metiletílica,
insoluble en el benceno, exige un catalizador alcalino. Se ha
observado también que los catalizadores tales como el amoníaco
25 o las diversas aminas como la etilamina son superiores a las
bases fijas como la sosa caústica, para dar resinas que presen-
tan una buena adherencia a superficies diversas. En el ejemplo
1, la hexameten-tetramina proporciona a la vez el catalizador
amoniacal y la mayor parte del contenido total en aldehído.

30 Las resinas de la clase resorcinol y formaldehído son por

249975



el contrario un poco más duras que las resinas de cresol-aldehido y, además, estos cuerpos son muy activos incluso en ausencia de todo catalizador; por esta razón, los intermediarios de reacción resinosos de resorcinol-formaldehido no son en general aceptables cuando se buscan composiciones de cemento líquidas de endurecimiento lento, pero son más útiles cuando el cemento ha de ser aplicado poco tiempo después de su preparación y cuando el calentamiento ulterior posible es pequeño o nulo. Sin embargo, ciertas resinas de resorcinol-aldehido así como resinas preparadas por medio de otros fenoles que reaccionan casi completamente hasta la fase soluble en la cetona, insoluble en el benceno, pueden ser utilizadas para dar las composiciones líquidas de viscosidad estable, útiles como adhesivos y como revestimientos que resisten al aceite; además, estas composiciones pueden endurecerse más, y también hacerse más resistentes al calor, por un tratamiento que incluye la adición de nuevas cantidades de aldehido como mostrará un ejemplo ulterior.

Se ha comprobado que las combinaciones de formaldehido y de acetaldehido, cuando han reaccionado con fenoles casi como en el ejemplo anterior, ofrecen propiedades interesantes de solubilidad, de compatibilidad y de reactividad, aunque se pueden utilizar también otras proporciones y otros aldehidos o cuerpos equivalentes. Es así como se puede sustituir el acetaldehido por el propionaldehido para obtener una variedad de resina un poco más soluble. En lugar del formaldehido se pueden utilizar proporciones equivalentes de paraformaldehido o de hexametilentetramina. Se puede preparar un intermedio de reacción resinoso de fenol-aldehido soluble en la cetona metil-etílica, insoluble en el benceno, que es particularmente útil, utilizando una molécula-gramo de fenol para 0,134

249975



molécula-gramo de hexametilentetramina, es decir, el equivalente de 0,8 molécula gramo de formaldehído.

5 Aunque se han preparado copolímeros de butadieno y de acrilonitrilo con o sin pequeñas cantidades de otros monómeros polimerizables tales como el estireno utilizado proporciones muy diferentes de monómeros, los polímeros cauchosos que se han hallado preferibles para endurecer y modificar de otro modo las resinas de fenolaldehído insolubles en el aceite en la fabricación de los adhesivos de la invención se limitan generalmente a proporciones del butadieno al acrilonitrilo comprendidas entre 50/50 y 80/20 aproximadamente.

15 Además de la influencia de la proporción mútua de estos dos monómeros principales, las propiedades de los polímeros están afectadas, aunque de ordinario en una medida menor, por el modo de preparación. Por ejemplo, para considerar los polímeros de butadieno-acrilonitrilo disponibles en el comercio, se ha descubierto que composiciones que contienen "Perbunan", que es un polímero a 80/20 son algo menos eficaces para formar películas adherentes contínuas que las preparadas con "Chemigum N-1" que es un polímero a 70/30 que no contiene ningún jabón residual ni otro agente de dispersión. La eficacia del Perbunan se aumenta sin embargo sometiendo el polímero a un lavado enérgico con agua. El "Chemigum N-1" es un poco menos compatible con ciertas resinas de fenol-aldehído que el "Hycar OR-15" que es un polímero a 60/40. Sin embargo, estos polímeros y otros equivalentes se han mostrado útiles por lo menos para ciertas variantes de las composiciones según la invención, cuyo éxito parece depender de la presencia del grupo nitrilo en el polímero cauchoso utilizado.

30 Se puede, en ciertos casos, añadir diversos agentes mo-

249975



5 dificadores tales como pigmentos o cargas, agentes de reblandeci-
miento, resinas, materias fibrosas, etc., sin embargo se comprue-
ba que el valor de las nuevas composiciones, como materias de
unión resistentes a los disolventes aromáticos, resistentes al
10 calor y muy adherentes es notablemente reducida por la presencia
de resinas solubles en el benceno, tales como la colofonia, los
plastificantes líquidos o termoplásticos de modo permanente,
o los agentes de endurecimiento o de vulcanización que contie-
nen azufre, tampoco estos cuerpos están comprendidos en las com-
15 posiciones preferidas según la invención.

Ejemplo 2.- Resina fenólica del ejemplo 1 : 58,890 kg;

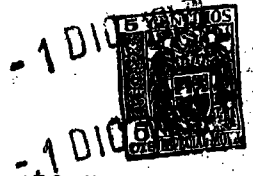
Polímero cauchoso de butadienoacrilonitrilo;
45,36 kg.;

Disolvente volátil : 158,76 kg a 204,18 kg.

15 El "Hycar OR-15" se revela muy conveniente para la utili-
zación en la fórmula anterior, especialmente cuando se toma la
acetona metil-isobutílica como disolvente volátil. Se disuelve
en el disolvente el polímero y la resina, de preferencia en el
orden señalado, por medio de un mezclador del tipo de batidora
20 o de paletas o de cualquier otra manera cómoda. La solución
obtenida es completamente viscosa, pero se puede extender fá-
cilmente con el cepillo o con el cuchillo y puede extenderse
eventualmente para ser aplicada a pistola o por remojo. Puede
servir de cemento de uso general cuando se busca una unión ad-
25 herente sólida, una buena resistencia al calor, una buena te-
nacidad y resistencia a los plastificantes y a los disolventes
aromáticos. Un calentamiento moderado de la capa protectora o
del cemento aplicado y endurecido es frecuentemente útil, pero
en muchos casos no es indispensable. A título de ejemplo de
30 aplicaciones específicas, el cemento puede servir de capa de

- 9 -

249975



fondo para unir a una chapa de aluminio un revestimiento superficial protector cauchoso espeso, como se indica más arriba. Se aplica el cemento en una capa uniforme delgada por pincel y se deja evaporar el disolvente. Se aplica entonces una capa relativamente gruesa de una composición de revestimiento protector resistente a los disolventes, que puede comprender un polímero cauchoso de butadieno-acrilonitrilo y agentes modificadores que comprenden una resina fenólica y salicilato de magnesio. Esta segunda capa que, de preferencia, se aplica de una sola vez, es una pasta densa y viscosa preparada con una cantidad mínima de disolvente volátil, se deja secar igualmente y se calienta luego el revestimiento compuesto, por ejemplo durante 15 minutos a 65,5°C. La película resultante es estanca a los carburantes de motores que contienen fuertes porcentajes de hidrocarburos aromáticos y se adhiere sólidamente al metal. En ausencia de la capa adhesiva de fondo, una capa de la composición de revestimiento aplicada y tratada de la misma manera, puede ser fácilmente separada del metal.

En lugar de la resina fenólica especificada más arriba, se encuentran en el comercio un gran número de resinas de fenol aldehído insolubles en el benceno solubles en la cetona metil-etílica, que reaccionan en caliente, que son compatibles con los polímeros cauchosos de butadieno acrilonitrilo y que pueden ser utilizadas. A título de ejemplo de una resina disponible en el comercio y enteramente equivalente a la resina del ejemplo 1 en la composición de cemento adhesivo del ejemplo 2, se puede citar la "Durez 175". Se piensa que ésta es el producto de reacción del fenol, del acetaldehído y del formaldehído en la proporción molecular aproximada de 1/0, 25/0,95; es soluble en la cetona metil-etílica, pero insolu-

249975



- 1 DIC.

ble en el benzol, su punto de fusión es de aproximadamente 85°C y se hace más dura, menos soluble y menos fusible por calentamiento prolongado.

5 Ejemplo 3.- En este ejemplo se utiliza una resina fenólica soluble en la cetona metil-etílica, insoluble en el benceno y termoplástica de una manera casi permanente en las condiciones ordinarias en conjunción con una pequeña cantidad de un agente de endurecimiento del aldehído. Un ejemplo particular de una resina que presenta estas propiedades es proporcionado por
10 una resina de resorcinol-formaldehído tal como "Pernacolite 620". Esta resina se reblandece a 100°C aproximadamente, es soluble en el agua y presenta un pH de 4,5 en una solución acuosa a 50%.

Resina de resorcinol-formaldehído como se ha descrito más arriba; 190,5 kg;

15 Copolímero cauchoso de butadieno acrilonitrilo tal como "Hycar OR-15" : 181,4 kg.;

Negro de humo (eventualmente para la coloración) : 9,1 kg;

Hexametilentetramina : 3,6 kg;

Cetona etil metílica : 1324 kg;

20 Se reblandece el polímero cauchoso trabajándolo sobre rodillos fríos y se incorpora el negro de humo (u otro colorante apropiado). Se disuelve entonces en el disolvente la masa trabajada, la resina y la hexametilén tetramina, en el orden señalado de preferencia, para formar una composición líquida uniforme
25 y homogénea que presenta una viscosidad, medida con ayuda de la cubeta Ford con un orificio de 6,35 mm de 30 a 45 segundos a 26,7°C. Este cemento es particularmente útil para la unión a otras superficies similares de superficies de caucho sintético del tipo Buna-N o de objetos tales como hojas, bloques o tejidos impermeabilizados, por ejemplo en la fabricación o la repa-
30

249975



ración de las guarniciones de depósitos de esencia, de las vestiduras impermeables, etc.

En presencia de la hexametilen tetramina, se comprueba que la resina de resorcinol-formaldehido, que es primero termoplástica, se endurece con el calor; este cuerpo ha de considerarse por consiguiente como comprendido en la expresión "resinas reactivas en caliente" tal como se utiliza en la presente solicitud. Se comprueba que un calentamiento moderado del residuo seco del cemento transforma la materia en una sustancia tenaz y resistente a los disolventes, no susceptibles de reblandecerse o de fluir durante un calentamiento ulterior hasta temperaturas relativamente altas.

Ejemplo 4.- Más particularmente con los fenoles que son los más cómodos de manipular y que reaccionan más fácilmente, tales como el resorcinol, se ha encontrado posible formar in situ la parte resinosa de las composiciones de cemento según la invención. Las materias primas utilizadas en la fórmula siguiente, así como la resina de fenol-aldehido que se deriva de ella son sensiblemente insolubles en el benceno y solubles en la cetona metil-etílica.

Resorcinol : 1 a 2 partes en peso;

Copolímero cauchoso de butadieno acrilonitrilo tal como "Chemigum N-1" : 2 partes en peso;

Formaldehido 2 mol.-gr., por mol.- gr. de resorcinol bicloruro de etileno : según las necesidades.

Según un modo de puesta en práctica, se aplasta en primer lugar el polímero cauchoso en un triturador en frío y luego se añade y se incorpora el resorcinol. Se obtiene así una materia de base uniforme y homogénea que es fácilmente disuelta en el bicloruro de etileno hasta una concentración de 15 % aproximada-

249975



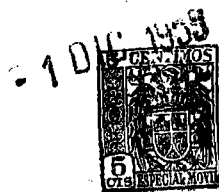
mente. Esta solución no se espesa y no presenta ningún síntoma de segregación incluso después de reposo prolongado a la temperatura ambiente. Se añade entonces el formaldehído en solución acuosa a 40 % y se incorpora rápidamente por agitación; se extienden luego películas delgadas de la mezcla obtenida sobre paneles en placas de estaño pulido y después de secado a la temperatura ambiente se calienta a 70° C durante varias horas. Las películas calentadas se adhieren tan fuertemente al metal que es apenas posible quitarlas por raspado con el cuchillo; no se ablandan en una medida apreciable hasta 120° C y permanecen flexibles, resistentes a los choques y sólidamente adherentes a 0° C. Cuando se incorporan a la mezcla sustancias granudas tales como material abrasiva o corcho molido juntamente antes de la aplicación, se obtiene un revestimiento anti-derrapante, tenaz, adherente.

Películas preparadas de esta manera se hacen poco a poco más tenaces a la temperatura ordinaria alcanzando una tenacidad, una resistencia al calor y una adherencia a los paneles metálicos sensiblemente equivalentes.

En lugar de incorporar el resorcinol al polímero por mezcla, se ha comprobado que se puede disolver el resorcinol que es insoluble en el bi-cloruro de etileno sólo en una solución preformada del polímero en el bi-cloruro de etileno.

Para las materias especificadas más arriba, el margen de proporciones indicado en la fórmula anterior cubre el margen de las propiedades óptimas. Cantidades de "Chemigum N-1" ofrecen un producto más blando, mas extensible y un poco menos adherente; por otra parte, cantidades exageradamente elevadas de resorcinol tienden a producir fragilidad. La utilización de reactivos que producen resinas un poco más blandas

249975



puede permitir la utilización de proporciones un poco mayores de estas resinas e inversamente resinas más duras pueden requerir proporciones todavía más fuertes del polímero para asegurar la tenacidad y las otras propiedades deseadas. Se han utilizado así de 50 a 1000 partes de resinas de fenol-aldehído que reaccionan en caliente, solubles en la acetona metil-éfrica, insolubles en el benceno, con 100 partes de un polímero cauchoso de butadieno acrilonitrilo con resultados satisfactorios, aunque el margen normalmente preferido sea de 50 a 150 partes de resina por 100 partes de polímero.

En los ejemplos 2 a 4 anteriores, la resina fenólica y el polímero del tipo "Buna N" son compatibles entre sí, y su mezcla se adhiere sólidamente a las superficies metálicas y otras. Cuando se trata de mezclar las mismas resinas fenólicas con otros tipos de polímeros cauchosos tales como el caucho natural, el policloropreno, etc. se obtiene un resultado enteramente diferente y la composición obtenida no presenta ningún valor, por ejemplo, para formar un ligante adherente frente a los metales. Por ejemplo, cuando se sustituye el polímero cauchoso del ejemplo 2 por policloropreno y se aplica la solución sobre un panel metálico se forma después del secado una película que es fácil separar del metal y que, por extensión moderada, se hace turbia u opaca, demostrando que el polímero y la resina no son compatibles. Igualmente, se comprueba que el caucho natural, así como los copolímeros sintéticos cauchosos de butadieno-estireno, son incompatibles con las resinas de resorcinol-aldehído tales como las utilizadas en los ejemplos 3 y 4, y las películas de estas composiciones depositadas sobre paneles metálicos son fáciles de quitar.

Se ha descrito la aplicación de las composiciones de ce-

249975



5 mento adhesivo nuevas según la invención en la forma de solu-
ciones en vehículos líquidos volátiles, y en esta forma la que
se ha de preferir para numerosas aplicaciones. Sin embargo,
con ciertos fines bien específicos, por ejemplo para unir la
10 madera al metal o para ciertas condiciones de aplicación en
que es necesario evitar disolventes inflamables o tóxicos,
puede ser deseable formar la unión sensiblemente en ausencia
de todo constituyente volátil y especialmente de todo disolven-
te de este género. Las composiciones en dispersión en el agua
15 proporciona un medio de evitar la inflamabilidad; sin embar-
go, puede obtenerse un tipo de agente de unión todavía más in-
teressante formando un producto presecado y en parte endurecido,
tal como un polvo o una película preformada de la composición
de resina fenólica modificada con un polímero según la inven-
20 ción, que no se suelda por sí mismo a la temperatura ordinaria
para formar un bloque o un rodillo, pero que por calentamiento
en condiciones convenientes, comienza por extenderse y humede-
cer las superficies a unir, y luego se endurece para formar un
medio tenaz, resistente en caliente, firmemente adherente. Tal
25 producto en forma de película preformada se puede establecer
extendiendo la composición de cemento líquido según la inven-
ción sobre una hoja de materia fibrosa y porosa conveniente y
secando y endureciendo parcialmente la hoja así extendida a
una temperatura moderada, hasta el punto en que no forma un blo-
que pero es susceptible temporalmente de ablandarse y de fluir
30 cuando se somete al calor y a la presión.

Ejemplo 5.- Una hoja de papel de seda, ligero, fino y
poroso, tal como un papel de seda "Troya" de cuerda de fibras
largas, que pesa 3,40 kg. por resma (24 x 36/480) y un grosor
de 0,025 mm puede ser impregnada y revestida en una o varias

249975



pasadas y a partir de cada cara alternativamente o de las dos
caras a la vez, con una cantidad suficiente de la composición
de cemento adhesivo del ejemplo 2 para constituir una hoja de
grosor final (en seco) de aproximadamente 0,125 mm y un peso
de aproximadamente 3,3 gr. por dm^2 , El cemento puede ser apli-
5 cado por remojo seguido de una pasada por rodillos de presión
o barras raspadoras para regular la cantidad aplicada y consti-
tuir un revestimiento liso y uniforme. Después de secado preli-
minar, por ejemplo de 2 horas a 21°C , se calienta la hoja du-
10 rante 15 minutos aproximadamente a una temperatura no superior
a 82°C aproximadamente, o si se prefiere, temperaturas más ba-
jas, durante algunas horas a 49°C , en cuyo momento se comprue-
ba que ha llegado a ser no susceptible de formar bloques, es
decir, que cuando está colocada en una pila o en un rodillo y
15 es mantenida a la temperatura ordinaria, las hojas o las espi-
ras vecinas no se sueldan entre ellas sino que permanecen fá-
cilmente separables. Por esta preparación y con ayuda de una
combinación de resina fenólica "Durez 175" polímero "Hycar OR-15"
y cetona metil-isobutílica en las proporciones indicadas en el
ejemplo 2, se obtiene un producto transparente, flexible, te-
20 naz y en el cual la estructura fibrosa no es ya aparente.

La hoja descrita más arriba puede ser intercalada entre
madera y metal, por ejemplo entre un chapeado de madera y un
panel de aluminio o de acero y sometida a una temperatura de
25 135 a 149°C y a una presión de 5,25 kg. por cm^2 durante 15 mi-
nutos para formar una unión sólida, tenaz y adherente, que no
se ablanda bajo la acción de las temperaturas elevadas y de
los hidrocarburos aromáticos. En las condiciones especificadas,
el revestimiento de cemento se ablanda y fluye suficientemen-
30 te para volver a entrar en contacto con toda la superficie,

249975



5 tanto de la madera como del metal; la hoja de base fibrosa contribuye a impedir una fluidez exagerada de la materia de unión provisionalmente ablandada, y la película se endurece rápidamente al estado sólido, tenaz, no termoplástico, necesario para constituir una unión permanente.

10 La utilidad de estas materias de revestimiento en hojas para el mantenimiento de una unión sólida entre diversos objetos sólidos en condiciones que incluyen choques o esfuerzos mecánicos considerables se debe en una gran parte a la flexibilidad prolongada de la hoja después del endurecimiento, como se puede demostrar examinando una hoja preparada como en el ejemplo 5 y endurecida luego durante 15 minutos a 149°C, suspendida libremente al aire. En efecto, la materia se oscurece ligeramente pero permanece todavía perfectamente transparente;

15 permanece flexible en un amplio margen de temperaturas y resiste a las flexiones repetidas en 360° sin agrietarse ni romperse; presenta elevada resistencia a la tracción y al cizallamiento. Además la hoja endurecida es muy resistente al hinchamiento o a la penetración por la mayoría de los disolventes y

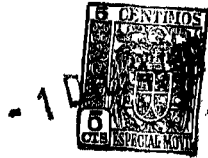
20 no se ablanda exageradamente al calor. Tal película endurecida ha de ser útil como materia de embalaje protectora transparente, como barrera o cortina frente al agua, de los disolventes o de los gases, como forro para las cintas adhesivas transparente y para otras aplicaciones.

25

NOTA

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan

249975



para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5 1ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones de cemento adhesivo líquido, caracterizadas porque comprenden una resina de fenol-aldehído que reacciona en caliente, y un polímero cauchoso de butadieno-acrilonitrilo en un vehículo volátil líquido, siendo esta resina soluble en la acetona metil-etílica e insoluble en el benceno, y siendo esta composición susceptible de formar una unión tenaz, resistente al calor,
10 sólida y adherente sobre las superficies metálicas continuas lisas.

2ª.- Mejoras según el punto 1 caracterizadas porque la proporción de la resina al polímero está comprendida entre 1/2 y 10/1 aproximadamente en peso.

15 3ª.- Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque esta proporción está comprendida de preferencia entre 1/2 y 3/2 aproximadamente.

4ª.- Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque dicha resina está constituida por el producto de la reacción parcial de un aldehído y de un fenol que comprende por lo
20 menos tres posiciones reactivas, y esta resina es además soluble en la acetona metil-etílica pero insoluble en el benceno y presenta un punto de fusión provisional de aproximadamente 80 a 90 grados C.

25 5ª.- Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque la composición de cemento adhesivo líquido comprende una resina de fenol-aldehído termoplástica y un polímero cauchoso de butadieno-acrilonitrilo en un disolvente volátil, siendo esta resina soluble en la acetona metil-etílica insoluble en el
30 benceno y siendo reactiva en caliente en presencia de una peque-

249975



5 ña cantidad suplementaria de aldehído, siendo esta composición susceptible de formar un revestimiento seco, adherente y resistente al aceite, y siendo susceptible, durante la adición de dicha cantidad suplementaria de aldehído, de formar un revestimiento seco, tenaz, resistente en caliente, sólidamente adherente e insoluble en los disolventes aromáticos sobre las superficies metálicas continuas lisas.

10 6º.- Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque la composición forma una película seca adherente, limpia e insoluble en el benceno, que por caldeo moderado se puede hacer tal que no se sulte en bloque asimismo permaneciendo todavía provisionalmente termoplástica.

15 7º.- Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque la composición líquida de viscosidad estable comprende un polímero cauchoso de butadieno-acrilonitrilo y un fenol compatible que tiene por lo menos tres posiciones reactivas susceptibles de reaccionar con los aldehídos en un disolvente volátil, siendo esta composición susceptible de formar, después de adición de aldehído y aplicación a una superficie metálica
20 sólida, lisa, un revestimiento seco sólidamente adherente, tenaz, resistente en caliente, insoluble en los hidrocarburos aromáticos.

25 8º.- Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque la materia que forma película transparente, insoluble en los hidrocarburos aromáticos, no termoplástica, flexible y tenaz, comprende una mezcla que ha reaccionado en caliente, de un polímero cauchoso de butadieno y de una resina de fenol-aldehído, que reacciona en caliente, soluble en la cetona metil-etílica pero insoluble en el benceno.

30 9º.- Mejoras según los puntos anteriores, caracterizadas porque esta película no tiende a soldarse asimismo cuando es

249975



conservada en rodillos o en hojas afiladas, y comprende una mezcla moderadamente calentada, homogénea, de ingredientes que comprenden una resina de fenol-aldehído que reacciona en caliente, soluble en la acetona metil-etílica, insoluble en el benceno, y de un polímero cauchoso de butadieno-acrilonitrilo compatible, siendo susceptible esta mezcla de endurecerse con el calor, pero permaneciendo provisionalmente termoplástica durante un caldeo moderado.

10 10^o.- Un procedimiento de empleo de la composición adhesiva fabricada según los puntos anteriores, caracterizado por que consiste en aplicar en la superficie de un cuerpo una capa de una solución en un disolvente volátil de ingredientes que comprenden una resina de fenol-aldehído que reacciona en caliente, soluble en la acetona metil etílica o insoluble en el benceno y de un polímero cauchoso de butadieno -acrilonitrilo, en secar esta capa y en provocar el endurecimiento de la capa secada hasta un estado no termoplástico.

20 11^o.- Procedimiento de unión de una superficie continua metálica, lisa, con una superficie continua adyacente por medio de una capa intermedia que consiste en intercalar entre estas superficies una composición que comprende una mezcla moderadamente calentada, no fusible, que reacciona en caliente, pero provisionalmente termoplástica de un polímero cauchoso de butadieno-acrilonitrilo y de una resina de fenol-aldehído soluble en la acetona metil-etílica, insoluble en el benceno, en calentar y en comprimir esta composición entre dichas superficies de manera que se provoque una circulación temporal de la composición calentada para que se extienda sobre todas las partes de estas superficies y asegure una adherencia permanente a éstas.

30

249975



12º.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones de cemento adhesivo.

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

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

Madrid, - 1 DIC. 1959

P.A.

Alberto de Elzabura
Por Poder.