

249980



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

en

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:

"MAQUINAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES ADHESIVAS"

La presente invención se refiere a composiciones adhesivas que se endurecen por sí mismas, que se presentan en forma de un líquido viscoso estable; persigue más particularmente composiciones de este género formadas por polímeros cauchosos, tales como los copolímeros de butadieno y de acrilonitrilo; tiene todavía por objeto los recubrimientos secos y que se endurecen por sí mismos, obtenidos a partir de tal composición.

Conforme a la presente invención, la nueva composición en forma de líquido viscoso estable, comprende un polímero cauchoso del tipo Buna-N, una materia orgánica que es inactiva respecto al caucho sintético Buna-N, cuando está en solución en

249980



5 un disolvente volátil pero que, después de la evaporación del disolvente, produce su endurecimiento, y un disolvente volátil del Buna-N y de la materia orgánica citada; estando caracterizada además, tal composición, por el hecho de que cuando se aplica en forma de película o de recubrimiento y se deja evaporar el disolvente, fragua rápidamente a la temperatura ambiente normal, para dar un producto firme, duro, resistente al calor y al aceite.

10 En otro modo de realización de la presente invención, la estructura perfeccionada, comprende una pared rígida de retención, tal que fluidos a presión moderada, incluido aire a presiones del orden de 0,70 kg/m<sup>2</sup>., no la pueden atravesar, comprendiendo dicha pared de retención, una pared metálica rígida a la cual está aplicada y unida de manera adherente, una 15 capa no perforada de una composición de revestimiento duro, resistente al aceite, sensiblemente no termoplástica, seca y que se endurece espontáneamente con posición que comprende un polímero cauchoso del tipo Buna-N y una sal de un ácido aromático, existiendo por lo menos dicha capa no perforada, sobre 20 las partes de la pared metálica citada que, en ausencia de esta capa no perforada, permitiría el paso de los fluidos considerados.

25 La invención persigue igualmente un nuevo procedimiento de preparación de una composición de pegado y de recubrimiento que endurece espontáneamente en forma de líquido viscoso estable, composición susceptible, cuando se ha secado, de llegar a un estado en que resiste al aceite y al calor después de un breve envejecimiento a la temperatura ambiente, procedimiento que consiste en formar a una temperatura que no excede 30 de 35 grados C., una mezcla de ingredientes que comprenden un

249980



polímero cauchoso del tipo Buna-N y una sal de un producto orgánico ácido, en presencia de un disolvente volátil.

Hasta ahora, numerosas composiciones adhesivas que contienen polímeros del tipo Buna-N (polímero cauchoso, butadieno-acrilonitrilo) comprendían también agentes de vulcanización como el azufre y aceleradores para asegurar el endurecimiento ulterior del recubrimiento adhesivo. La vulcanización por el azufre, exige normalmente el calentamiento a una temperatura de por lo menos 104 a 110 grados C., aproximadamente. Ha sido posible a veces, para la utilización en operaciones que implican temperaturas más bajas, preparar recubrimientos adhesivos en que las películas, una vez secas, se vulcanizan, incluso a la temperatura ambiente, utilizando ultra-aceleradores convenientes mezclados con el producto que contiene azufre, precisamente antes de su aplicación. Pero tales composiciones adhesivas, se vulcanizan igualmente en solución y aumentan rápidamente de viscosidad a temperatura ambiente para alcanzar un estado gelatinoso. Su viscosidad no es estable. Además, se ha comprobado que la vulcanización por el azufre de las composiciones anteriores, reducía la adherencia esperada del adhesivo sobre las superficies a las cuales se aplicaba; la adición, en ciertos casos de productos que confieren propiedades de pegado, inhibía la vulcanización posterior o disminuía el grado de resistencia al aceite y al calor, que se podía obtener. Por ésto, la presente invención, se refiere a una composición adhesiva de recubrimiento, que se endurece por sí misma, estable, en forma líquida, pero que es capaz, cuando se aplica sobre una superficie y se seca por evaporación del disolvente, de proporcionar rápidamente, un recubrimiento consistente, adherente, resistente a los disolventes y al calor, después de



249980

5  
10  
un envejecimiento de breve duración y sin la aplicación de calor. La composición, objeto de la presente invención, comprende Buna-N o un producto equivalente, un producto orgánico que es inactivo respecto al Buna-N, cuando está presente un disolvente orgánico volátil, pero que después de la evaporación de tal disolvente, actuará inmediatamente sobre el Buna-N, a temperaturas próximas a la temperatura ambiente para formar un producto sólido, consistente y resistente al calor y/o al aceite. Otras características y ventajas de la presente invención, aparecerán en el curso de la descripción.

15  
20  
25  
Se ha comprobado que se podían obtener películas secas, adherentes, que se endurecen por sí mismas y resistentes al calor y a los disolventes, a partir de composiciones adhesivas que comprenden un polímero del tipo Buna-N y un producto que confiere propiedades de pegado (permaneciendo la película de esta composición, una vez seca, sensiblemente blanda, termoplástica y soluble. Este resultado se obtiene añadiendo a estas composiciones adhesivas ciertos productos orgánicos ácidos, particularmente cuando se utilizan en combinación con ciertos productos básicos reactivos, o cuando se añaden en forma de sus sales solubles preformadas, productos que se definirán más abajo, sin disminuir sensiblemente la estabilidad desde el punto de vista de la viscosidad de las composiciones adhesivas líquidas.

30  
Entre los diversos productos que se pueden utilizar, la solicitante, prefiere utilizar el óxido de cinc y el ácido alifático o salicilato de cinc preformado. Se puede utilizar igualmente salicilato de magnesio, así como los benzoatos de cinc o de magnesio, o las sales correspondientes de los ácidos benzoicos sustituidos, tales como el ácido orto-cloro-benzoico u

249980



otro aminobenzoico. Se ha comprobado que estas sales son solu-  
bles en presencia del polímero Buna-N en muchos disolventes  
o mezclas de disolventes volátiles bien conocidos, utilizados  
corrientemente con esta clase de polímeros. Son en general  
compatibles con el polímero, formando con éste películas  
translúcidas. Cuando se secan estos productos con Buna-N en  
estado seco, se obtiene un rápido endurecimiento, una pérdida  
de solubilidad y una reducción de la termoplasticidad.

Se ha comprobado igualmente la acción endurecedora  
en relación con combinaciones o con sales preformadas de otros  
varios productos orgánicos ácidos y de otros productos básicos  
que pueden reaccionar con éstos. Así, se ha endurecido Buna-N  
en un laminador por adición a éste de productos de reacción  
básica, tales como el óxido de magnesio, el óxido de cinc  
o la cal, en conjunción con productos orgánicos ácidos, tales  
como el monohidrato de 1 ácido para-toluenosulfónico, el  
ácido meta-aminobenzoico, el ácido sulfonolípico, el ácido  
2,4-dihidroxibenzoico, el ácido antranílico, el ácido pícrico,  
el ácido 3,5-dinitrobenzoico, el ácido acetilsalicílico, el  
ácido furoico, el ácido pftélico, el ácido oleanámico, el clor-  
hidrato del ácido alfa-picolínico, el 1-nitro-2-naftal, etc.  
Esta acción endurecedora tiene lugar, o bien durante el lami-  
nado, o bien en las 24 o 48 horas que sigue, cuando el produc-  
to laminado se conserva a la temperatura ambiente; el pro-  
ducto endurecido resiste un laminado ulterior y el efecto  
destructor de los disolventes, tales como el benceno. Se  
ha observado el mismo efecto con películas coladas a partir  
de soluciones del polímero Buna-N. Se han preparado las solu-  
ciones haciendo penetrar por laminado los productos reactivos  
básicos en el polímero, disolviendo la mezcla obtenida en

249980



1,3-dimetil-2-pirrolidona y añadiendo el producto ácido orgánico. Se aplican las soluciones entre bandas de tela que se secan y se separan estas bandas en una prueba modificada de despegue, prueba que será definida más adelante. Se sumergen luego las bandas en benceno durante 16 horas. Mezclas de litargirio con el ácido paratolueno sulfónico, de ácido cáprico con el ácido salicílico y de óxido férrico con el ácido paratolueno sulfónico, aumentan la firmeza y la resistencia al benceno del polímero en un grado notable. Se ha comprobado que las sales de cadmio, de estroncio y de estaño, por ejemplo, los salicilatos de estos metales, producen igualmente una acción endurecedora favorable sobre los Buna-N polimerizados.

Se han utilizado igualmente con éxito, sales de un producto básico volátil y de un producto ácido orgánico, por ejemplo, el salicilato de amonio; se imagina que el amoniaco, que es más volátil, es desplazado por lo menos parcialmente por el óxido de zinc o por producto básico no volátil, en una cierta etapa de procedimiento, aunque se haya comprobado una cierta acción endurecedora del salicilato de amonio, incluso en ausencia de tales productos básicos, no volátiles. En ciertos casos, se ha comprobado que el endurecimiento es más rápido con salicilato de amonio y óxido de zinc, que con ácido salicílico y óxido de zinc, especialmente cuando éste tiene lugar en el laminador a las temperaturas bastante elevadas que reinan en el mismo.

Parece que las sales solubles y compatibles o las combinaciones de productos capaces de reaccionar para producir sales solubles y compatibles, son las más recomendables para la preparación de composiciones adhesivas líquidas, dado que se ha comprobado que los productos que cristalizan a partir de

249980



estas soluciones, e que forman cristales en la película final  
seca, tienen un efecto endurecedor menor que los productos  
que no se sequean de esta manera.

Las fórmulas indicadas en los ejemplos siguientes  
(en los cuales las proporciones están dadas en partes en peso,  
salvo indicación contraria), han proporcionado composiciones  
líquidas de pegado y de recubrimiento que tienen una utili-  
dad industrial.

EJEMPLO 1

Polímero cauchooso del butadieno-acrilonitrilo, 100;  
Resina blanda de cumarona y de indeno, 10;  
Ácido salicílico, 10;  
Resina fenol alcohólico soluble en el aceite, 80;  
Nitetilacetona, 550.

Uno de los procedimientos de preparación es el si-  
guiente:

Se lamina el polímero entre cilindros fríos hasta  
que se obtiene un producto liso, y luego se añade la resina  
cumarona-indeno y el ácido salicílico, prosiguiendo el lami-  
nado. Se disuelve en nitetilacetona la base laminada, se añade  
luego la resina fenol alcohólico y se continúa la disolución  
hasta la obtención de una solución uniforme y lisa.

Sin embargo, se puede utilizar un procedimiento más  
ventajoso, se lamina el polímero entre cilindros fríos hasta  
que se obtiene un producto liso y luego se introduce la resina  
cumarona-indeno, continuando el laminado. Se disuelve luego la  
base laminada en el disolvente, es decir, la nitetilacetona.  
Se incorpora luego el ácido salicílico. Se añade luego la re-  
sina fenol alcohólico y se disuelve para obtener una solución  
uniforme y lisa.

249980



Esta última solución permanece estable hasta una viscosidad que permite una extensión con la brocha. Se han descubierto para este producto, buenos valores en la prueba de despegue, por ejemplo, tan elevados, como 2,67 kg/cm. de anchura, mientras que el producto obtenido de la misma manera pero sin ácido salicílico, no presenta más que valores muy pequeños en la misma prueba.

Se realiza la prueba de despegue, aplicando una capa suficiente del líquido adhesivo sobre una placa de acero, oprimiendo encima una banda de tela, haciendo secar el producto adhesivo y arrancando la tela del acero por tracción ejercida hacia atrás, en un aparato de prueba conveniente. Un aparato de prueba de medición de la resistencia a la tracción "Scott", que tiene una velocidad de separación de la mordaza de 50,8 mm. por minuto y que indica la tracción total aplicada a la pieza en bruto en kilogramos, ha dado resultados satisfactorios. Se puede sustituir la prueba citada por una prueba de despegue modificada, realizada utilizando una segunda banda de tela u otro tejido sólido, equivalente en lugar de la placa de metal. Se ha comprobado que el producto adhesivo de la composición citada, se adhiere fuertemente a la vez al metal y al tejido, por ejemplo, a la placa de acero y a la banda de tela, utilizadas en la prueba; es según un plano situado en la capa misma de adhesivo más bien que en el contacto entre el adhesivo y el metal o el tejido donde el producto adhesivo se afloja por ejemplo en la prueba de despegue. En ausencia de ácido salicílico, la rotura tiene lugar para un valor mucho menor de la prueba de despegue, por separación completa del adhesivo de la superficie del metal.

La resina blanca cumarona-indeno de este adhesivo,

249980



5  
ablanda el polímero durante el laminado preliminar y confiere igualmente un ligero suplemento de propiedades de pegado a la composición final. Es fácilmente soluble en diversos disolventes y no es por consiguiente el producto más indicado cuando la resistencia a los disolventes es un factor importante. La resina fenol aldehído soluble en el aceite, conviene igualmente para aumentar las cualidades de pegado de los productos adhesivos que no tienen necesidad de resistir a los disolventes.

10  
Si se añade a la fórmula del ejemplo 1, un producto de reacción básico conveniente, por ejemplo óxido de cinc en cantidad igual a aproximadamente 1 a 3 equivalentes químicos correspondientes al producto orgánico ácido, se obtiene un adhesivo que es estable desde el punto de vista de la viscosidad, pero la película de esta composición modificada, una vez seca, tiene una  
15  
resistencia interna y una solidez muy aumentadas, y resiste a los disolventes y al calor, después de una permanencia de solamente 24 a 48 horas a la temperatura ambiente. Si se añade una gran cantidad de productos básicos, la viscosidad del adhesivo se aumenta en ciertos casos; así 100 partes de óxido de cinc y  
20  
50 partes de magnesio, añadidas a la fórmula del ejemplo 1, producirán probablemente el espesamiento e incluso la gelificación.

25  
Se pueden añadir los agentes espesantes de otras maneras, como se indica en los ejemplos siguientes y en otras proporciones que dependen de los diferentes productos ácidos y básicos utilizados, de la fórmula del adhesivo, de el tipo y de la cantidad de disolventes, y de otros factores diversos que se le aparecerán al técnico, particularmente después de haber tomado conocimiento de esta patente, para producir soluciones de viscosidad estable de composiciones adhesivas que se endurecen por sí  
30  
mismas.



249980

EJEMPLO 2

- Polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, 100;
- Oxido de cinc, 20;
- Negro de humo blando, 80;
- Acido salicílico, 20;
- Clorobenceno, 670;
- Alcohol etílico, 40.

Se hace penetrar por laminado el óxido de cinc y el negro de humo en el polímero como en el ejemplo 1 y se disuelve todo en la mezcla de disolventes; luego se añade y se disuelve el ácido salicílico.

El clorobenceno solo, no parece ser un disolvente del salicilato de cinc, pero se ha comprobado que el óxido de cinc y el ácido salicílico, se combinan facilmente en la mezcla de los disolventes en presencia del polímero. La reacción del óxido y del ácido para formar una sal in situ, está probada por el hecho de que los recipientes de hierro estafiado no son corroídos por esta fórmula; en ausencia de óxido de cinc, o si la cantidad de óxido de cinc u otros productos básicos reactivos, es menor que la necesaria para reaccionar con todos los productos orgánicos ácidos, la composición que resulta provoca la corrosión de tales recipientes.

El adhesivo del ejemplo 2, no es tan eficaz como el del ejemplo 1, desde el punto de vista de la adherencia sobre ciertas superficies, pero proporciona, cuando se recubre con éste, un tejido o un producto análogo, por ejemplo por medio de varillas, un recubrimiento muy adhesivo e impermeable que se consolida durante el secado incluso a la temperatura ambiente y todavía más por calentamiento moderado, por ejemplo, a



249980

65,5 partes 0. de resina 4 a 7 partes o hasta 53,3 partes 0. de unido en polvo de sílice correspondiente más breve, y se obtiene el aditivo bajo una forma resistente a la temperatura y resistente a los disolventes. Se obtiene un tejido u otro producto en hojas fibrosas impermeables utilizables para la construcción de cubiertas, de membranas que resisten al aceite, etc.

En este interés en añadir negro de humo por que éste, no solo es un aspecto deseable, sino que incluso aumenta la resistencia a la película seca y endurecida a los efectos destructores de la luz del sol y aumenta su resistencia interna; sin embargo, se pueden utilizar otros pigmentos u otras cargas en combinación con el negro de humo o para sustituir a éste en parte o en su totalidad.

Cuando se desea, se pueden añadir productos convenientes que posean propiedades de pegado para aumentar la adhesión de esta composición.

EMPLEO 3

Se puede preparar de la manera siguiente otra composición de recubrimiento adhesivo líquido que conviene particularmente para pegar las juntas metal-metal, que resisten a una presión de aire moderada, incluso en presencia de aceites y de disolventes:

Basa cauchosa a mezclar en el laminador de cilindros fríos:

Polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, 800;

tributoxiestilfosfato (reblandecedor), 100;

Oxido de zinc, 60.

Solución (preparada por agitado en un mezclador de palas);

Basa cauchosa (laminada), 980;

Resina que contiene propiedades de pegado, 5 60;



249980

- Arcilla "Dixie", 400;
- Tributenetilcarato, 100;
- Amianto de fibras cortas (calidad 7 R), 92;
- Acido salicilico, 80;
- 5 Metilisoentilcetona, 30;
- Metiletiletona, 1.425.

Se ha encontrado como disolver en primer lugar la base cauchosa en la mezcla de disolventes y disolver luego en la solución la resina, el suavizante adicional y el ácido salicilico; se añaden por último las cargas. En una variante frecuen-  
10 temente preferida, se mezclan en frío la base laminada, el suavizante y la resina en un mezclador de gran potencia, de mezcla interna, se añaden el disolvente y las cargas (amianto y arcilla) continuando la mezcla y se añade finalmente, no excediendo la  
15 temperatura del baño de 35 grados C., el ácido salicilico.

Se puede utilizar como resina que confiere propiedades de pegote, la resina fenol-aldehido soluble en el aceite que se ha utilizado en el ejemplo 1; pero se ha comprobado que tales resinas retienen el disolvente de manera inadecuado para varios  
20 usos y proporcionan una composición adhesiva que se seca demasiado lentamente, teniendo tendencia a formar una piel superficial. La composición seca es menos consistente, resiste menos a los disolventes y al calor de lo que se exige para varias uti-  
25 lizaciones. Se obtiene un resultado superior, utilizando el ester de un polialcohol procedente de una resina de pino ácida e insoluble en la gasolina, resina obtenida por extracción de una madera resinosa con un hidrocarburo del alquitran de hulla, por eva-  
poración de este hidrocarburo y por extracción del residuo con un hidrocarburo del petróleo y recuperación de la resina insoluble en la gasolina. La resina vendida en los Estados Unidos  
30

249980



5 por la Sociedad denominada Hércules Powder Co. con el nombre de "Vincol Ester Gum" es un ejemplo característico de tal resina esterificada, que es una resina de calidad superior que confiere propiedades de pegado, que puede ser utilizada en el presente ejemplo.

10 Una aplicación particularmente interesante de esta composición adhesiva y de las composiciones similares, es el pegado de las juntas metal-metal, en las cabinas de aviones con aire a presión, en las cuales la cola ha de soportar una presión considerable, sin que el aire se escape por la junta, incluso si la cola está en contacto prolongado con aceites o carburantes aromáticos o está sometida a un calentamiento a temperaturas relativamente elevadas; además, esta cola no ha de hacerse quebradiza ni separarse de la junta incluso a temperaturas extremadamente bajas. Se puede apreciar mejor la severidad de las condiciones impuestas a tales composiciones si se observa que en la cabina de un avión puede reinar una presión superior a  $0,7 \text{ kg/cm}^2$  y que el avión puede estar sometido a temperaturas exteriores de  $-62$  grados C. a  $+71$  grados C.

15 20 Para obtener una mejor adherencia sobre tales superficies lisas de metal, se utiliza frecuentemente un agresto al mismo tiempo que la cola de este ejemplo, aunque sea posible obtener una adherencia suficiente incluso con esta fórmula sola si se aplica el adhesivo en las horas que siguen a su preparación.

25 30 Se ha utilizado la prueba siguiente para determinar la eficacia de la composición del ejemplo 3 como adhesivo para las juntas metal-metal; una placa de aluminio gruesa atravesada por un agujero de 3,17 mm. de diámetro, es tratada sobre una superficie con un agresto adhesivo conveniente y después de secado

249980



preliminar a la temperatura ambiente, se recubre con un disco  
de composición adhesiva grueso de 3,17 mm. y que se extiende  
a 12,7 mm. del agujero; se seca el recubrimiento durante 24  
horas a 50 grados C. y luego durante 24 horas a 70,5 grados  
C. Se comprueba entonces que la junta es capaz de resistir  
una presión de aire de por lo menos 0,7 kg/cm<sup>2</sup>, durante 30  
minutos a 71 grados C. sin permitir ningún escape a través del  
agujero del panel. Además, la composición no es atacada por  
los aceites o los hidrocarburos aromáticos y no se puede vol-  
ver a disolver en los disolventes orgánicos utilizados al prin-  
cipio (aunque se pueda hinchar bajo la acción de tales disol-  
ventes).

En ausencia de ácido salicílico o de productos orgá-  
nicos ácidos equivalentes, tal composición se deja atravesar,  
es decir, que la parte que sobresale de la abertura practicada  
en el panel es incapaz de resistir la presión de aire aplica-  
da cuando se prueba en las condiciones citadas o incluso en  
condiciones menos severas; esta última composición es igualmen-  
te atacada de modo considerable por los aceites o los hidro-  
carburos aromáticos y es hinchada o por lo menos hinchada y  
desagregada por las cetonas volátiles.

Se puede utilizar como apresto particular en la  
prueba citada la composición siguiente:

Resina fenólica que reacciona al calor, soluble en  
la n-butiletetona, insoluble en el benceno, obtenida por  
reacción de una molécula de fenol con una semimolécula de  
acetaldehído y por lo menos media molécula de formaldehído  
(por ejemplo "Lurez" núm. 175). 59 kg.:

Poliémero cauchoso (60 butadieno-40 acrilonitrilo),  
45,3 kg.)

Metil isobutil cetona, 204,1 kg.



249980

15 La composición de apresto, cuando se aplica sobre la placa de prueba de aluminio en película delgada y se deja secar a temperatura ambiente, produce un ligante fuertemente adherente entre esta placa y la composición adhesiva del ejemplo 3, aplicada posteriormente.

EJEMPLO 4

10 Cuando se añade a la composición de apresto descrita más arriba en el ejemplo 3, una cantidad de salicilato de magnesio equivalente a 10 partes de ácido salicílico por 100 partes de polímero cauchoso, se comprueba que la composición resultante tiene una viscosidad estable y puede producir películas secas que se endurecen por sí mismas y que se secan rápidamente muy resistentes a los disolventes y alcanzan un  
15 punto de ablandamiento elevado.

EJEMPLO 5

Polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, 100;

Oxido de cinc, 10;

20 Resina de pino insoluble en la gasolina esterificada (como en el ejemplo 3), 50;

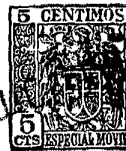
Resina fenolaldehído soluble en el aceite y que reacciona con el calor, 50;

Acido salicílico, 15;

25 Acetona, hasta 30 % de las materias sólidas.

30 La composición de este ejemplo tiene una adherencia superior a la de los diversos polímeros a base de caucho sintético que comprenden los polímeros de tipo neopreno, Buna S y Buna-N, gracias a la presencia de la resina fenol-aldehído soluble en el aceite. Dado que la resina es igualmente reactiva

249980



5 el calor y fragua durante un calentamiento moderado, se ha comprobado que se podían hacer completamente resistentes al aceite las películas secas de esta composición con facilidad. La presencia de la resina fenólica aumenta igualmente la resistencia al calor de las películas secas y calentadas de este adhesivo. Sin embargo, incluso sin cianuro, la combinación del óxido de cinc y del ácido sulfúrico, al mismo tiempo que con los otros ingredientes, proporciona una composición que se endurece por sí misma, que se hace rápidamente resistente al calor y al aceite. Se puede preparar una resina fenol-aldehído soluble en el aceite y que reacciona al calor, que conviene particularmente para ser utilizada en la fórmula precedente, haciendo reaccionar una molécula de un fenol sustituido que tiene solamente dos posiciones reactivas, tal como el paraterciodifenol o el para-fenildifenol con más de una, y de preferencia apropiadamente, dos moléculas de formaldehído, en presencia de un catalizador alcalino hasta el punto en que la resina fría es sólida, pero todavía endurecible por el calor.

20 Se ha comprobado que la composición del ejemplo 5, es particularmente interesante para pegar productos que contienen aceites o plastificantes, por ejemplo, para pegar hojas o bandas de polímero de vinilo plastificado sobre cuero, o tejido sobre cuero, durante la fabricación de calzado o de productos análogos. Se obtiene un vínculo adherente sólido que no se ablanda bajo el efecto del plastificante del polímero de vinilo o de los aceites del cuero.

RECIPE 6

Base a laminar:

Polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, 100;

Óxido de cinc, 10;

249980-1



Papel de Puro Blanco, 10

Solución:

Base laminada, 272 kg.;

Productos orgánicos ácidos, 75;

Resin. de ginc insoluble en la gasolina, esterificada, 250  
(ver el ejemplo 3);

Resin. fenol-aldehído soluble en el aceite y que reacciona  
con el calor, 225;

Petrolato esten., 397;

10 Acetona, 435.

Tres variantes del ejemplo anterior preparadas con  
tres productos orgánicos ácidos diferentes, han sido compara-  
das con una fórmula análoga, en la cual no se ha utilizado  
tal producto ácido en la prueba de despegue con peso constan-  
te siguiente se ha pegado con el adhesivo una banda de tela  
15 sobre otra, se la tirado hacia atrás de una de estas ban-  
das de tela, bajo un ángulo de 180 grados y se la ha someti-  
do a una tensión constante, más bien que a una velocidad  
de separación constante; se ha mantenido en un horno en  
20 posición vertical la pieza a probar y se ha colgado un peso  
de 500 gramos al borde superior doblado de la banda de teji-  
do, de 51,8 mm. de anchura; se ha aumentado la temperatura  
del horno en 11 grados cada 15 minutos y se ha determinado  
la longitud de banda separada del panel al final de cada  
25 intervalo durante el cual se ha mantenido la temperatura cons-  
tante; habiendo partido de una temperatura de 71 grados, se han  
obtenido los resultados siguientes:

30



249980

Prueba de despegue con carga  
constante  
(500 gramos por 50,8 mm.)

	82,2 grados	104,4 grados	126,6 grados
	mm.	mm.	mm.
Sin ácido	47,6	-	-
Acido salicílico a 15'	6,3	65	-
Acido orto-cloro-benzoico	12,7	50,8	-
Acido orto-amino-benzoico	3,2	4,8	4,8

En la tabla anterior, cuando no se ha indicado resultado, esto significa que las bandas han sido completamente separadas a la temperatura indicada o a una temperatura más baja.

Se ha comprobado que muestras análogas tenían valores de despegue elevados, incluso después de un envejecimiento a la temperatura ambiente, eran sensiblemente no termoplásticas y resistían bien al aceite y a los hidrocarburos aromáticos. Se ha comprobado que los adhesivos de este ejemplo son capaces de pegarse fuertemente sobre materias difíciles de pegar como la tela impermeabilizada e ignífuga que ha sido tratada con productos tales como la parafina clorada.

Allí, donde en el ejemplo anterior se han mencionado polímeros cauchosos butadieno-acrilonitrilo, es fácil comprender que se pueden utilizar igualmente polímeros análogos obtenidos a partir de otros monómeros homólogos e igualmente polímeros a partir de monómeros que comprenden en pequeña cantidad otros componentes polimerizables. Se comprenden en el término general de polímeros del tipo Buna N, todos estos polímeros. Sin embargo, en

249980



5  
10  
general, conforme a la presente invención, es preferible utilizar los polímeros cauchosos obtenidos por polimerización por los procedimientos bien conocidos del técnico, de butadieno y de acrílonitrilo en las proporciones aproximadamente, 50:50 a aproximadamente 85:15, respectivamente. Es fácil de comprender que la elección del polímero, es más conveniente para una fórmula determinada, puede depender del procedimiento de preparación y de los procedimientos y de la extensión del tratamiento ulterior del polímero, así como de las proporciones relativas de los monómeros respectivos utilizados.

15  
20  
25  
Para mostrar las diferencias obtenidas a veces entre los polímeros que contienen sensiblemente las mismas proporciones de monómeros, se han laminado, disuelto y tratado con ácido salicílico, dos polímeros del tipo Buna N del comercio y se ha probado el producto seco obtenido desde el punto de vista de la solidez y de la resistencia al calor por medio de la prueba de despegue, con peso constante mencionada. No se ha llegado a endurecer de una manera apreciable el polímero 60:40 vendido en los Estados Unidos con el nombre "Hicar CR-15", aunque se haya obtenido un efecto endurecedor considerable con este polímero en presencia de trazas de óxido de cinc. Por otro lado, se ha comprobado que el polímero 70:30 vendido en Estados Unidos con el nombre "Chemigum M-4", aumentaba su resistencia mecánica y su resistente al calor, como indican los resultados siguientes:

249980

1 DIC. 1951



Productos adhesivos	Despegue con 250 gr. por 25,4 mm. de anchura			
	Grados	mm	Seg	mm
Chenigum H-4 solo	65,5 grados	120,6 mm	82,2 <sup>9</sup>	despe- gue
Chenigum H-4 + ácido salicílico a 15%	65,5 grados	3,2 mm.	132,2 <sup>9</sup>	3,2 mm

Se han citado diversos disolventes y mezclas de disolvente en los ejemplos anteriores. Estos diversos disolventes o mezclas citados, son disolventes eficaces para los polímeros del tipo Buna N y parece igualmente que promueven, o por lo menos permiten, la solidificación y la disolución del salicilato u otra sal, así formada. Además, son muy volátiles a la temperatura ambiente y son muy recomendados por consiguiente, para las composiciones adhesivas cuya utilidad final depende de la evaporación del disolvente. Se pueden utilizar igualmente como disolventes volátiles para las composiciones adhesivas, objeto de la presente invención, ciertos ésteres orgánicos, nitroparafina, alcoholes y cuerpos análogos que responden a las exigencias citadas.

Mientras que, en general, se ha comprobado que es preferible utilizar de 10 a 20 partes aproximadamente de productos orgánicos ácidos por 100 partes de polímeros cauchosos butadieno-acrilonitrilo como se ha indicado en los ejemplos particulares precedentes, pueden ser utilizadas igualmente otras concentraciones sin apartarse por esto del alcance general de la presente invención. Así, se han utilizado en ciertos casos, hasta 50 partes de ácido salicílico y algunas veces so-

249980



DIC. 1955

lamente 5 partes para obtener composiciones convenientes. Sin embargo, es preferible utilizar las proporciones del orden indicado en los ejemplos para obtener mejores resultados, es decir, una composición adhesiva líquida que se endurezca por sí misma, a la vez económica y eficaz. Igualmente, es preferible utilizar, como se ha indicado anteriormente, el producto básico reactivo en una cantidad ligeramente superior a la cantidad estequiométrica requerida para neutralizar el ácido, pero sin que la cantidad en exceso sea tal, que provoque la gelificación o un aumento excesivo de viscosidad de la solución adhesiva.

Se ha comprobado que las composiciones adhesivas preparadas conforme a la presente invención, convienen particularmente para el pegado de las juntas metal-metal, para el pegado de las baterías plastificadas o que contienen reblandecedores, como gomas o con otros aceites, para el recubrimiento de los tejidos y productos análogos, utilización en la cual se recomiendan por sus propiedades de autoendurecimiento al desaparecer el disolvente, sin aplicación de calor y el paso a un estado más coherente, más sólido y resistente a los disolventes, estado que posee una termoplasticidad reducida. Una utilización de estos adhesivos, está basada en la propiedad que tienen de poseer una resistencia acrecentada a la intemperie; así, se puede mezclar el adhesivo con un polvo abrasivo u otro producto análogo dividido antes de aplicarlo sobre planchas para obtener un recubrimiento que se vulcanice solo y que sea antiderrapante, resistente al aceite y a la intemperie.

Se obtiene al parecer la misma propiedad de resistencia a la intemperie, cuando se trata únicamente el polímero con

249980



5 un producto orgánico ácido; se ha comprobado, por ejemplo, que una banda de polímero cauchoso del tipo Buna K, mezclada con 5 a 10 % en peso de ácido salicílico, se agrieta y se resquebraja mucho menos que el polímero mismo durante una exposición bajo tensión a una luz solar muy fuerte.

10 Aunque se hayan descrito, a título de ilustración, de las posibilidades de puesta en práctica de la invención, modos de realización detallados con ejemplos y productos particulares, se sobre entiende que la presente invención, no está limitada a estos ejemplos y que se pueden introducir en los modos de realización descritos, diversos cambios, perfeccionamientos o adiciones, o sustituir ciertos dispositivos por dispositivos equivalentes.

15 N O T A

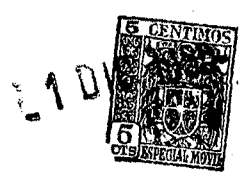
Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

20 1ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones adhesivas líquidas, viscosas, estables, caracterizadas porque están constituidas por un polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, un producto orgánico que no tiene acción sobre este polímero cuando está en solución en un disolvente volátil pero que producirá un endurecimiento del polímero durante la evaporación del disolvente, y un disolvente volátil de este polímero y de este producto orgánico.

30 2ª.- Mejoras según se reivindica en el punto 1, caracterizadas porque durante la aplicación en forma de película

22

249980



o de agua y la evaporación del disolvente, la composición se endurece rápidamente a la temperatura ambiente para dar un producto resistente, sólido y resistente al aceite y al calor.

3<sup>a</sup>.- Mejoras según el punto 1 y 2, caracterizadas porque el producto orgánico está constituido por una sal de un producto orgánico ácido.

4<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas porque el producto orgánico está constituido por la sal de un metal polivalente y de un ácido carbónico aromático.

5<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas por que el producto orgánico está constituido por la sal de un metal divalente y de un ácido hidroxibenzoico.

6<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas por que el producto orgánico está constituido por un salicilato de un metal divalente.

7<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas por que, más particularmente, la sal mencionada en el punto 6, es salicilato de cinc.

8<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas por que la composición comprende un polímero caudoso butadieno-acrilonitrilo, un disolvente de dicho polímero y, como agente endurecedor, salicilato de cinc, estando dicho agente en una cantidad correspondiente a de 5 a 50 partes de ácido salicílico por 100 partes de polímeros.

9<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas por que dicho agente endurecedor está en cantidad correspondiente a de 10 a 100 partes de ácido salicílico por 100 partes de polímero.

249980



10<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores caracterizados por que se añade un agente que confiere propiedades pegantes.

5  
11<sup>a</sup>.- Mejoras según el punto 10, caracterizadas por que este agente está constituido por una resina fenol-aldehído soluble en aceite y resistente al calor o una resina de pino insoluble en gasolina, esterificada, o por las dos.

10  
12<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores caracterizadas por que el líquido adhesivo, viscoso y estable, puede dar una capa muy adherente, resistente al aceite y sensiblemente no termoplástica sobre una superficie de soporte después de la maduración de breve duración de un revestimiento previamente secado de esta composición líquida a una temperatura que no excede de aproximadamente 49 grados, estando constituida la composición, por un disolvente volátil, una base termoplástica que comprende 100 partes de polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo y un producto resinoso, que confiere propiedades pegantes a base de resina fenol-aldehído soluble en aceite y que reacciona con el calor y que contiene como agente endurecedor salicilato de cinc en una cantidad correspondiente a aproximadamente 10 a 20 partes de ácido salicílico.

15  
20  
25  
13<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas por que se mezcla un polímero cauchoso del tipo Buna-R y una sal de un producto orgánico ácido en presencia de un disolvente volátil a una temperatura que no excede de 35 grados C.

30  
14<sup>a</sup>.- Mejoras según el punto 13, caracterizadas por que se mezcla un producto reactivo básico y un polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, se dispersa la mezcla en un disolvente volátil, se mantiene la solución resultante a una tempe-



249980

retura que no excede de 35 grados C., y se añade un produc-  
to orgánico ácido capaz de reaccionar con el producto básico  
para dar una sal.

5  
10  
15  
169.- Mejoras según los puntos 13 y 14, caracterizadas  
porque se mezcla el producto orgánico ácido y un polímero cau-  
choso butadieno-acrilonitrilo, se dispersa la mezcla en un  
disolvente volátil, se mantiene la solución resultante a una  
temperatura que no excede de 35 grados C., y se añade a la  
misma un producto básico que puede reaccionar con el producto  
ácido para formar una sal, estando el producto básico en una  
cantidad tal, que sea por lo menos equivalente a la cantidad  
estequiométrica, correspondiente a estos ácidos, pero insu-  
ficiente para provocar un aumento sensible de la viscosidad  
de la composición líquida.

15  
169.- Mejoras introducidas en la fabricación de  
composiciones adhesivas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede, y con los fines que se han especificado.

20  
Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas  
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, - 1 DIC. 1959

P.A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder

EM. - *he*