



P.- 18.963.

French Patent 1.026.933

Div

253875

253875

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:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ESTRUCTURAS DE RECUBRIMIENTO QUE COMPRENDEN UNA PARED RIGIDA DE RETENCION".

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 mas 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 res

253875



pecto al caucho sintético Buna-N, cuando está en solución en 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/cm² 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 las
20 partes de la pared metálica citada que, en ausencia de esta capa no perforada, permitiría el paso de los fluidos considerados.

 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
25 consiste en formar a una temperatura que no excede de 35 grados
30 C. una mezcla de ingredientes que comprenden un polímero cau-

253875



choso 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-
5 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
10 a veces, para la utilización en operaciones que implican temperaturas mas bajas, preparar recubrimientos adhesivos en que las películas, una vez secas, se vulcanizan incluso a la temperatura ambiente, utilizando ultra-aceledarores convenientes mezclados con el producto que contiene azufre, precisamente antes de
15 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
20 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 esto, la presente invención se refiere a una composición adhesiva de recubrimiento, que se endurece por si misma, estable en forma líquida, pero que es capaz,
25 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 un envejecimiento de breve duración y sin la aplica-
30

253875



ción 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, actuara 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.

10 Se ha comprobado que se podían obtener películas secas, adherentes, que se endurecen por si 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.

Entre los diversos productos que se pueden utilizar, la solicitante prefiere utilizar el óxido de cinc y el ácido salicílico o salicilato de cinc preformado. Se puede utilizar igualmente salicitato 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-clorobenzoico u orto aminobenzoico. Se ha comprobado que estas sales son solubles en

253875



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.

5 Cuando se mezclan 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 estos. 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 del ácido para-toluenosulfónico, el ácido meta-aminobenzoico, 15 el ácido sulfosalicílico, el ácido 2,4 -dihidroxibenzoico, el ácido antrauílico, el ácido pícrico, el ácido 3,5-dinitrobenzónico, el ácido acetilsalicílico, el ácido furoico, el ácido pftálico, el ácido cinnámico, el clorhidrato del ácido alfa-picolínico, el 1-nitro-2baftol, etc. Esta acción endurecedora 20 tiene lugar, o bien durante el laminado, o bien en las 24 a 48 horas que siguen, cuando el producto laminado es conservado a la temperatura ambiente; el producto endurecido resiste un laminado ulterior y el efecto destructor de los disolventes tales como el benceno. Se ha observado el mismo efecto 25 con películas coladas a partir de soluciones del polímero Buna-N. Se han preparado las soluciones haciendo penetrar por laminado los productos reactivos básicos en el polímero, disolviendo la mezcla obtenida en la metiletilcetona y añadiendo el producto ácido orgánico. Se aplican las soluciones ente 30

253875



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 para-tolueno sulfónico, de óxido cúprico 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 cinc u otro 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 cinc que con ácido salicílico y óxido de cinc, 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 estas soluciones o que forman cristales en la película final seca tienen un efecto endurecedor menor que los productos que no

253875



se separan 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 utilidad industrial.

Ejemplo 1

- Polímero cauchoso del butadieno-acrilonitrilo, 100;
- Resina blanda de cumarona y de indeno, 10;
- 10 Acido salicílico, 10;
- Resina fenol aldehído soluble en el aceite, 80;
- Metiletilcetona, 550;

Uno de los procedimientos de preparación es el siguiente:

- 15 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 laminado. Se disuelve en metiletilcetona la base laminada, se añade luego la resina fenol aldehído y se continúa la disolución hasta
- 20 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 metiletilcetona. Se incorpora luego el ácido salicílico. Se añade
- 25 luego la resina fenol aldehído y se disuelve para obtener una solución uniforme y lisa.

- 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
- 30

253875



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.

5 Se realiza la prueba de despegue aplicando una capa su
ficiente del líquido adhesivo sobre una placa de acero, opri-
miendo encima una banda de tela, haciendo secar el producto
adhesivo y arrancando la tela del acero por tracción ejercida
10 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,
15 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, utili-
20 zadas en la prueba; es según un plano situado en la capa mis-
ma 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 sa
licílico, la rotura tiene lugar para un valor mucho menor de
25 la prueba de despegue, por separación completa del adhesivo
de la superficie del metal.

 La resina blanda cumarona-indeno de este adhesivo,
ablanda el polímero durante el laminado preliminar y confie-
re igualmente un ligero suplemento de propiedades de pegado
30 a la composición final. Es fácilmente soluble en diversos di



253875

solventes y no es por consiguiente el producto mas indicado cuando la resistencia a los disolventes es un factor importante. La resina fenol aldehido 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.

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 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 50 partes de magnesio añadidas a la fórmula del ejemplo 1, producirán probablemente el espesamiento e incluso la gelificación.

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, del 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 si mismas.

Ejemplo 2:

253875



Polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, 100;

Oxido de cinc, 20;

Negro de humo blando, 80;

Acido salicílico, 20;

5 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 combina 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 estañado no son corroidos 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 mas por calentamiento moderado, por ejemplo, a 65,5 grados C. durante 4 a 5 horas o hasta 93,3 grados C. durante el periodo de tiempo correspondiente mas breve, y se

253875



5 obtiene el adhesivo bajo una forma resistente no termoplástica y resistente a los disolventes. Se obtiene un tejido u otro producto en hojas fibrosas impermeables utilizables para la construcción de cubas para carburante, de guarniciones que resisten al aceite, etc.

10 Existe interés en añadir negro de humo por que éste, no solo da el aspecto deseable, sino que incluso aumenta la resistencia de 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 conjunción con el negro de humo o para sustituir a éste en parte o en su totalidad.

15 Cuando se desea, se pueden añadir productos convenientes que procuran propiedades de pegado para aumentar la adherencia de esta composición.

20 Ejemplo 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 moderado, incluso en presencia de aceites y de disolventes:

Base cauchosa a mezclar en el laminador de cilindros fríos;

Polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, 800;

Tributoxietilfosfato (reblandecedor), 100;

25 Oxido de cinc, 80.

Solución (preparada por ejemplo en un mezclador de pa-
las):

Base cauchosa (laminada), 980;

Resina que confiere propiedades de pegado, 560;

30 Arcilla "Dixie", 400;

253875



Tribufoxietylfosfato, 100;

Amianto de fibras cortas (calidad 7 R), 92;

Acido salicílico, 80;

Metilisobutilcetona, 360;

5 Metiletilcetona, 1.425.

Se ha encontrado cómodo 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 salicílico; se añaden por último las cargas. En una variante frecuentemente preferida, se mezclan en frío la base lamina-
10 da, 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 temperatura del baño de 35 grados C., el
15 ácido salicílico.

Se puede utilizar como resina que confiere propiedades de pegado, la resina fenol-aldehído soluble en el aceite que se ha utilizado en el ejemplo 1; pero se ha comprobado que tales resinas retienen el disolvente de manera inadecuada para
20 varios 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 utilidades. Se obtiene un resultado superior utilizando el ester de un polialcohol procedente de una resina de
25 pino ácida e insoluble en la gasolina, resina obtenida por extracción de una madera resinosa con un hidrocarburo del alquitran de hulla, por evaporación de este hidrocarburo y por extracción del residuo con un hidrocarburo del petróleo y recuperación de la resina insoluble en la gasolina. La resina
30

253875



vendida en los Estados Unidos por la sociedad denominada Her-
cules Powder Co. con el nombre de "Vinsol Ester Gum" es un
ejemplo característico de tal resina esterificada, que es una
resina de calidad superior que confiere propiedades de pega-
do, que puede ser utilizada en el presente ejemplo.

Una aplicación particularmente interesante de esta com-
posición adhesiva y de las composiciones similares es el pe-
gado de las puntas metal-metal en las cabinas de aviones con
aire a presión, en las cuales la cola ha de soportar una pre-
sión considerable, sin que el aire se escape por la junta, in-
cluso 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 tem-
peraturas 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 so-
metido a temperaturas exteriores de 62 grados C. a + 71 gra-
dos C.

Para obtener una mejor adherencia sobre tales super-
ficies lisas de metal, se utiliza frecuentemente un apresto
al mismo tiempo que la cola de este ejemplo, aunque sea posi-
ble obtener una adherencia suficiente incluso con esta fórmu-
la sola si se aplica el adhesivo en las horas que siguen a
su preparación.

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

253875



sobre una superficie con un apresto adhesivo conveniente y después de secado 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 76,6 grados C. Se comprueba entonces que la junta es capaz de resistir una presión de aire de por lo menos 0,7 kg/cm² durante 30 minutos a 71 grados C. sin permitir ningun escape a través del agujero del panel. Además, la composición no es ablandada por los aceites o los hidrocarburos aromáticos y no se puede volver a disolver en los disolventes cetónicos utilizados al principio (aunque se pueda hinchar bajo la acción de tales disolventes).

En ausencia de ácido salicílico o de productos orgánicos ácidos equivalentes, tal composición se deja atravesar, es decir, que la parte que sobresale de la abertura practicada en la placa es incapaz de resistir la presión de aire aplicada cuando se prueba en las condiciones citadas o incluso en condiciones menos severas; esta última composición es igualmente ablandada de modo considerable por los aceites o los hidrocarburos aromáticos y es disuelta o por lo menos hinchada y desgregada 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 metiletilcetona, 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 - "Durez" nº 175), 59 kg.;

Polímero cauchoso (60 butadieno-40 acrilonitrilo), 45,3 kg;

253875



Netil isobutil cetona, 204,1 kg.

Tal 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.- Cuando se añade a la composición de apresto descrita mas arriba en el ejemplo 3, una cantidad de salicitato 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 si mismas y que se hacen rapidamente muy resistentes a los disolventes y alcanzan un punto de ablandamiento elevado.

Ejemplo 5:

Polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, 100;

Oxido de cinc, 10;

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

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

Acido salicílico, 15;

Acetona, hasta 30 % de las materias sólidas.

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-aldehido soluble en el aceite. Dado que la resina es igualmente reactiva al calor y fragua durante un caldeo moderado, se ha comprobado que se podian 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 caldeo, la combinación del óxido de cinc y del ácido salicílico, 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 paratercioamylfenol o el para-fenilfenol con más de una, y de preferencia aproximadamente 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.

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.

25 Ejemplo 6:

Base a laminar:

Polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, 100;

Oxido de cinc, 10;

Negro de humo blando, 10.

30 Solución:

253875



Base laminada, 272, kg;

Productos orgánicos ácidos, 75;

Resina de pino insoluble en la gasolina, esterificada,
250 (ver el ejemplo 3);

5) Resina fenol-aldehído soluble en el aceite y que reacciona con el calor, 125;

Metiletilcetona, 397;

Acetona, 435.

Tres variantes del ejemplo anterior preparadas con tres
10 productos orgánicos ácidos diferentes han sido comparadas con
una fórmula análoga en la cual no se ha utilizado tal producto
ácido en la prueba de despegue con peso constante siguiente: se
ha pegado con el adhesivo una banda de tela sobre otra, se ha
tirado hacia atrás de una de estas bandas de tela bajo un ángu-
15 lo de 180 grados y se la ha sometido a una tensión constante
más bien que a una velocidad de separación constante; se ha man-
tenido en un horno en posición vertical la pieza a probar y se
ha colgado un peso de 500 gramos al borde superior doblado de
la banda de tejido, de 50,8 mm. de anchura; se ha aumentado la
20 temperatura del horno en 11 grados cada 15 minutos y se ha de-
terminado la longitud de banda separada del panel al final de
cada intervalo durante el cual se ha mantenido la temperatura
constante; habiendo partido de una temperatura de 71 grados, se
han obtenido los resultados siguientes:

25

Prueba de despegue con carga constante (500 gramos por 50,8 mm)			
	82,2 grados mm.	104,4 gra- dos. mm.	126,6 gra- dos. mm.
30 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

253875



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 ignifugada 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 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 acrilonitrilo en las proporciones aproximadamente 50:50 a aproximadamente 85:15, respectivamente. Es fácil de comprender que la elección del polímero 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.

Para mostrar las diferencias obtenidas a veces entre los polímeros que contienen sensiblemente las mismas proporcio-

253875



nes 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 OR-15" aunque se haya obtenido un efecto endurecedor considerable con este polímero en presencia de trazas de óxido de Zinc. Por otro lado, se ha comprobado que el polímero 70:30 vendido en Estados Unidos con el nombre "Chemigum N-1" aumentaba su resistencia mecánica y su resistencia al calor como indican los resultados siguientes:

PRODUCTOS ADHESIVOS	Despegue con 250 gr. por 25,4 mm. de anchura.			
Chemigum N-1 solo	165,5 grados	120,6 mm.	82,2 g	despegue
Chemigum N-1 + ácido salicílico a 15 %	165,5 grados	3,2 mm.	132,2 g	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

253875



te 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.

5 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
10 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 solamente 5 partes para obtener composiciones convenientes. Sin embargo es preferible utilizar las proporciones del orden indicado en
15 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 este-
20 quiométrica requerida para neutralizar el ácido, pero sin que la cantidad en exceso sea tal que provoque la gelificación de 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 materias plastificadas o que contienen reblandecedores, consigo mismas o con otros objetos, para el recubrimiento de los tejidos y productos análogos, utilización en la cual se recomiendan por sus propiedades de autoendurecimiento al de
30 saparecer el disolvente, sin aplicación de calor y el paso a

253875



un estado más coherente, más sólido y resistente a los disolventes, estado que posee una termoplasticidad reducida. Otra utilización de estos adhesivos esta basada en la propiedad que tiene 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.

10 Se obtiene al parecer la misma propiedad de resistencia a la intemperie cuando se trata unicamente el polímero con un producto orgánico ácido; se ha comprobado, por ejemplo, que una banda de polímero cauchoso del tipo Buna N 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.

15 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 equivalentes.

25

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 Patente de Intraduccion, por

30

253875



DIEZ años, son los siguientes:

19.- Mejoras introducidas en la fabricación de estructuras de recubrimiento que comprenden una pared rígida de retención tal que, fluidos a presión moderada, incluido el aire a presiones del orden de 0,7 kgs/cm² no pueden atravesarla, caracterizadas por que comprenden una pared metálica rígida sobre la cual se aplica de manera adherente una capa no perforada de una composición de revestimiento duro, resistente al aceite, sensible mente no termoplástica, seca y que se endurece por sí misma, composición que comprende un polímero cauchoso del tipo butadieno-acrilonitrilo y una sal de un ácido aromático, existiendo esta capa no perforada por lo menos sobre las partes de la pared metálica citada que, en ausencia de esta capa perforada, permitirían el paso de los fluidos considerados.

20 20.- Mejoras según se reivindican en el punto 19, caracterizadas porque la estructura comprende la combinación de una pared orgánica flexible y de otra pared rígida unida de manera adherente en una posición fija con relación a la otra por medio de una capa seca de una composición adhesiva interpuesta que comprende un polímero cauchoso del tipo Buna-N y un agente endurecedor, conteniendo dicha pared flexible un agente plastificante y flexibilizante que puede normalmente ablandar este polímero cauchoso butadieno-acrilonitrilo, pero que hace la capa interpuesta no apta para la acción ablandadora de este compuesto plastificante y flexibilizante por medio del agente endurecedor, siendo este agente endurecedor, una sal de un ácido aromático.

30 30.- Mejoras introducidas en la fabricación de estructuras de recubrimiento que comprenden una pared rígida de retención. Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

253875



Esta memoria consta de veintidos hojas y la presente,
escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

28 de Mayo de 1900

P.A.

[Handwritten signature]
F. P. P.

OM *[Handwritten signature]*