

337333



PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años se solicita para España y sus provincias de Ultramar, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, domiciliada en DAYTO, OHIO (Estados Unidos de América ), por: METODO DE OBTENCION DE UNA CAPSULA DIMINUTA AUTOGENAMENTE REACTIVA

Memoria descriptiva

Este método de obtención se refiere a una diminuta cápsula autogenamente reactiva que contiene un líquido de resina endurecible, la cual resina al ponerse en contacto reactivo con el agente endurecedor, se adhiere al exterior de la cápsula cuanto ésta se desmenuza. Mas especi-

5



21.33

ficamente, el invento trata de un sistema que comprende  
diminutas gotitas de material polimérico líquido endureci-  
ble, encerradas en una pared rígida, rompible, de material  
polimérico, que lleva en dicha pared adherida en la parte  
10 posterior partículas microscópicas sólidas de un compuesto  
capaz de endurecer por reacción de contacto con el material  
líquido endurecible. Este invento se relaciona además con el  
sistema donde un material inhibidor de corrosión se encuen-  
tra incluido en un polímero líquido endurecible, encapsu-  
15 lado.

Con el término "diminuto" se expresa que las cápsulas  
son de tamaño comprendido entre 5 micrones y algunos miles  
de micrones, como valor medio, y un tamaño tan pequeño  
hace su manufactura individual imposible o impracticable.

20 El empleo de materiales poliméricos líquidos endu-  
recibles, como adhesivos u obturadores es bien conocido, y  
el invento con respecto a la técnica anterior de formar  
mezclas de líquidos polímeros y agentes endurecedores re-  
side en la provisión de un material de partículas, pseudo-  
25 seco, que proporciona un líquido en estado de endurecimien-

337333



to cuando se le desmenuza.

30 De esta manera, con el invento se produce una cápsula diminuta de pared sin costura, de material polimérico sólido, que retiene una resina líquida endurecible y preparado por un método de separación de fase aplicado a una solución de material polimérico formado por la pared, teniendo dicha pared adheridas en su superficie exterior, partículas microscópicas de un agente sólido endurecedor, para la resina.

35 En su forma inactiva, antes de ser desmenuzada, el producto comprende gotitas diminutas encapsuladas de un material polimérico, líquido, y, unido a un agente endurecedor, sólido, finalmente dividido, que endurecerá al polímero líquido al contacto reactivo. Estos dos componentes se encuentran separados por la barrera física del material pelicular polimérico, que forma la pared de la cápsula para el líquido endurecible de cada unidad y sirve como soporte sobre el que se adhieren las partículas del agente endurecedor. Las cápsulas autógenas del agente endurecedor son  
40 individuales, independientes, y de tamaño comparable al  
45

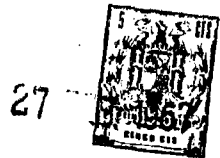


tamaño de granos de arena.

En una masa triturada, el polímero líquido endurecible y el agente endurecedor agragado por una cápsula particular, no trabajan necesariamente juntos, porque el líquido migrador puede entrar en contacto con el agente endurecedor de una cápsula vecina.

El producto final de esta acción de endurecimiento es sólido, pero, como la mezcla fluye de fraguar, está en condiciones de formar una ligadura entre dos o más miembros de la estructura de la junta, o de actuar como líquido obturador que llene y subsiguientemente se solidifique en las juntas. En un molde endurecido plástico, este obturador endurecido, puede actuar como amortiguador para la vibración.

Hallándose inicialmente en estado no triturado, pseudo-seco, las cápsulas de este invento pueden aplicarse a las superficies de contacto, de explotación, de miembros de una junta a lo largo de la cual tiene lugar el paso real de fabricación. Las cápsulas que contienen obturador o adhesivos pueden adherirse a las piezas trabajadas por medio de algún material aglutinante, y las piezas trabajadas así re-



70 vestidas pueden almacenarse hasta que se requieran para la  
operación de unión. La presión de una operación de unión  
sirve para triturar las unidades de cápsulas, para romper  
las barreras entre el polímero líquido endurecible y el  
agente endurecedor. Al romperse, el polímero líquido se mez-  
cla con el agente endurecedor en polvo, y al mismo tiempo,  
75 humedece todas las superficies en contacto de las piezas  
trabajadas de que se trate. Con el tiempo el líquido polimé-  
rico, además se polimeriza, debido a la reacción con el agen-  
te endurecedor, para formar una unión u obturación según sea  
el caso.

EJEMPLO I

80 Veinte gramos de gelatina de piel de cerdo, extraída en  
ácido, de elevada calidad (resistencia 285-305 Bloom; punto  
isoelectrico pH 8,9) y 20 gramos de goma arábiga se disol-  
vieron en 1.120, gramos de agua destilada mantenida a una  
temperatura de 50 grados centígrados. El pH de la solu-  
ción se ajustó a 4,5 con, aproximadamente, el 20% en peso,  
de hidróxido sódico acuoso, o 14% en peso, de ácido acético,  
85 acuoso, según se requiera. La temperatura del sistema se

27 FEB.



hizo bajar entonces a 40<sup>o</sup> centígrados y 160 gramos de resina de plisulfuro con un peso molecular de alrededor de 1000 y una viscosidad a 25 grados centígrados de 700 a 1200 centipoises (vendida con el nombre de "LP-3" por la Thiocol Chemical Corporation, Bristol, Pennsylvania, Estados Unidos de América ) se vertieron lentamente con agitación en el sistema acuoso caliente. Se utilizó la agitación para obtener el tamaño de glóbulo de resina deseado (100 a 250 micrones, por ejemplo ) y se dejó enfriar todo el sistema, manteniendo la agitación. Cuando el sistema agitado, y en reposo, se hubo enfriado hasta aproximadamente 25 grados centígrados, se enfrió bruscamente en baño de hielo hasta menos de 10 grados centígrados, y se le añadieron 10 ml. de una solución acuosa al 25% de pentanediol. Se dejó agitar el sistema durante aproximadamente diez y seis horas, y se aumentó gradualmente la temperatura hasta un punto final de, alrededor de 25 grados centígrados. Entonces se filtró con el empleo de un aparato filtrador en vacío hasta formar una masa densa. Dicha masa filtrada, húmeda, se dispersó en forma de cápsulas individuales en 8 litros de 2-metil-2-4 pentanediol anhidro y se



agitó durante 5 minutos, aproximadamente, para secar las cápsulas. Esta dispersión se filtró, y las cápsulas se mezclaron con tres volúmenes de 500 milímetros de n-hexano. El n-hexano residual se deja evaporar y las cápsulas quedan secas y libres de líquido. Las cápsulas se ajustan a dimensiones en cedazos hasta 105 micrones a 250 micrones, y luego se pasan a una vasija en la que pueden ser agitadas con bixido de telurio con un tamaño medio de partícula de 20 micrones y una estructura de cristal ortorrómbico (vendido por la Gallard-Schlesinger Chemical Manufacturing Company, Carle Place, New York. Estados Unidos de América ) añadido a la vasija para cubrir la masa de cápsulas. La botella se cerró y se agitó suavemente hasta que un revestimiento pulverulento de agente endurecedor se depositó sobre cada cápsula. Para terminar el proceso, las cápsulas se colocaron una vez más sobre un tamiz de recepción y se eliminó el exceso de agente endurecedor por sacudido y soplado. Las cápsulas resultantes, trituradas entre platinas de vidrio del microscopio, demostraron su ca-

27 FEB.



racter autógeno, al convertirse en líquido saliente en una masa rígida en un plazo comprendido entre pocos minutos y algunas horas, el cual tiempo puede reducirse mediante calentamiento .

130

EJEMPLO II

135

Este ejemplo fue igual al del ejemplo I, excepto en que la cantidad de 160 gramos de resina de polisulfuro fue sustituida por una mezcla de 160 gramos, formada por 128 gramos de resina de polisulfuro en la que se habiam molido, mediante el empleo de un molino de pintura de tres rodillos, 32 gramos de cromato de bario, un pigmento que controla la corrosión.

140

EJEMPLO III .

Este ejemplo fue como el del ejemplo I, excepto en que la resina de polisulfuro utilizada tenía un peso molecular de, aproximadamente, 4000 y una viscosidad a 25 grados centígrados de 350 á 450 poises (vendico con el nombre de "LP-2" por Thiokol Chemical Corporation , Briston, Pennsylvania, Estados Unidos de América ) .

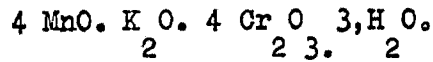
145

Hay varios agentes endurecedores sólidos que funcio-



nan con distintos grados de eficacia, con las resinas  
de polisulfuros líquidas, entre los cuales, los más im-  
portantes son , el mencionado bioxido de telurio, el  
bioxido de manganeso, el bioxido de plomo, y el trioxi-  
do de antimonio .

Algunos materiales libres a la corrosión no son  
elegibles para su empleo, porque también promueven la  
polimerización de la resina de polisulfuros . Se han es-  
tudiado numerosos materiales inhibidores de la corrosión  
con respecto a la reactividad con la resina de polisul-  
furo agregada como vehículo, y se eligieron pigmentos de  
la clase de los cromatos como representativo de la mejor  
inhibición de corrosión, consistentes con las propieda-  
des de no reacción con respecto a la resina. Entre los  
cromatos elegibles de materiales de pigmentos de con-  
trol de corrosión ensayados para su empleo, con estos  
sistemas de resinas de polisulfuros se encuentran el  
cromato de zinc, el cromato de calcio el cromato de es-  
troncio, y el amarillo de zinc, siendo esto último un  
cromato mineral purificado que tiene la formula,



El pigmento inhibidor de la corrosión conocido ahora que sirve mejor a las exigencias de este invento es el cromato de bario .

170

Sin embargo se entenderá que la designación de materiales especificados en los ejemplos anteriores se expone solamente para enseñar el amplio concepto de la preparación de cápsulas que contienen líquidos, autógenamente reactivos, y el invento, no se limita a los materiales citados particularmente.

175

Cualquier combinación potencialmente polimerizante de una resina líquida y un agente endurecedor, sólido , triturado, puede utilizarse en la práctica de este invento suponiendo que admita el encapsulamiento .Otros

180

materiales conocidos para operar de manera satisfactoria de acuerdo con las exigencias del invento son : (a) resinas de poliepoxidos con ácido oxálico como correactivo y (b) resinas de poli-isocianatos utilizados con octoato de zinc como agente endurecedor .

185

Mientras en los ejemplos anteriores las cápsulas



se preparaban por coacervación efectuada en un solución  
acuosa, de materiales poliméricos que forman una película  
hidrofóbica, debe entenderse que el invento no se limita  
a este método, pues puede aplicarse cualquier otro méto-  
do conocido de separación de fase en una solución de ma-  
terial polimérico que forme pared .

N O T A

En resumen, la patente de Invención que por veinte años  
para España se solicita, deberá recaer sobre las siguien-  
tes :

REIVINDICACIONES

1ª.-Metodo de obtención de una cápsula diminuta  
autógenamente reactiva", caracterizada porque tiene una  
pared sin costura, de material polimérico sólido, rete-  
niendo una resina líquida endurecible y hecha por un  
método de separación de fase, aplicado a una solución  
de material polimérico que forma pared, y dicha pared  
tiene adheridas en su superficie exterior particulas  
microscópicas de un agente endurecedor sólido para la  
resina .

337333



2<sup>a</sup>.-Método de obtención de una cápsula diminuta  
autógenamente reactiva ", según la reivindicación an-  
terior, caracterizado porque la resina líquida endureci-  
ble, es un material polimérico de polisulfuros, un mate-  
210 rial polimérico de poliepóxido, o un material polimérico  
de poli-isocianato .

3<sup>a</sup>.-Método de obtención de una cápsula diminuta  
autógenamente reactiva", según la reivindicaciones an-  
teriores, caracterizada porque la resina líquida endu-  
215 recible es un material polimérico de polisulfuros, y el  
agente endurecedor se elige entre el dióxido de telurio  
el dióxido de manganeso, el dióxido de plomo o el trióxido  
de antimonio.

4<sup>a</sup>.-Método de obtención de una cápsula diminuta  
220 autógenamente reactiva. ", según las reivindicaciones  
anteriores, caracterizada por que la resina líquida en-  
durecible sea entremezclado íntimamente con un material  
inhibidor de la corrosión en una concentración del 1%  
al 30% del peso total, de la resina líquida y el material  
225 inhibidor de corrosión combinados .

337333



230 5ª.-"Método de obtención de una cápsula diminuta autógenamente reactiva, " según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material inhibidor de la corrosión es cromato de bario, cromato de estroncio, cromato de zinc, o amarillo de zinc.

235 6ª.-Método de obtención de una cápsula diminuta autógenamente reactiva " según las reivindicaciones anteriores, caracterizada por formar con otra un adhesivo u obturador que comprende una masa de cápsulas diminutas reivindicadas en cualquiera de las reivindicaciones anteriores .

7ª.- "METODO DE OBTENCION DE UNA CAPSULA DIMINUTA AUTOGENAMENTE REACTIVA".

240 Todo ello según queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de catorce

337533



hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 27 FEB. 1967

CARLOS BALLESTERO

F.F.

337333