

P.- 40.905

Case Nº RC.

4376

363984

31 MAR

**Memoria descriptiva**

31



para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

a nombre de THE DUNLOP COMPANY LIMITED

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 08
INCLASE G

entidad / nacionalidad británica

con domicilio en Dunlop House, Ryder Street, St. James's,  
Londres, Inglaterra

por: "UN METODO DE UNIR METALES A UN MATERIAL POLIMERICO"  
(Clase Internacional C09j C08g)

25.3.69

- 1 -

31 MAR



Esta invención se refiere a la unión de metales con un material polímero.

De acuerdo con la presente invención, un método de unir metales a un material polímero basado en un material plástico o un copolímero en masa elastómero comprende poner en contacto el metal con el material polímero en presencia de compuestos que son capaces de reaccionar para formar una resina aldehídica de condensación, y calentar el conjunto resultante para hacer que reaccionen dichos compuestos.

Ejemplos de materiales polímeros que pueden emplearse en esta invención son materiales plásticos basados en polímeros plásticos tales como poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), copolímeros cloruro de vinilo/acetato de vinilo, copolímeros etileno/acetato de vinilo, copolímero etileno/acrilato de etilo, polietileno, copolímeros etileno/propileno, poliuretanos y ionómeros, p.ej., copolímeros etileno/metacrilato sódico. Alternativamente, el material polímero puede estar basado en un copolímero en masa o en bloque, por ejemplo un copolímero elastómero en masa que tiene la fórmula general  $A-(B-A)_n$ , en la cual A representa un bloque de polímero no-elastómero que tiene una temperatura de transición de segundo orden mayor de 25°C y un peso molecular medio numérico comprendido entre 200 y 100.000, y B representa un bloque de polímero elastómero que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 10°C, y un peso molecular medio numérico comprendido entre 25.000 y 1.000.000, y n es un entero comprendido entre 1 y 10.

Compuesto que pueden utilizarse en el método



de la invención para formar una resina aldehídica de condensación son un generador de formaldehído y un hidroxicompuesto aromático o una resina fenólica capaz de reaccionar con más formaldehído tal como una resina de novolaca.

5 La resina aldehídica de condensación puede ser termoendurecible.

El generador de formaldehído es un compuesto que genera formaldehído por calentamiento, y preferiblemente es un compuesto que es prácticamente estable hasta  
10 una temperatura de 100°C como mínimo.

Un generador de formaldehído particularmente adecuado es la hexametileno tetramina, aunque pueden utilizarse, si se desea, otros generadores de formaldehído, p. ej., hexametoximetil melamina, cloruro de lauriloximetil piridinio, cloruro de cetiloximetil piridinio, cloruro de etiloximetil piridinio, hexametilol melamina, cuyos  
15 grupos hidroxilo pueden esterificarse o se pueden eterificar parcialmente, y polímeros de formaldehído que tienen grupos o residuos estabilizadores de sustancias tales como pentaeritrita en los extremos de las moléculas.  
20

El generador de formaldehído puede estar constituido por partículas microencapsuladas de un generador de formaldehído inestable, p. ej., partículas microencapsuladas de un compuesto que se descompone con producción  
25 de formaldehído a una temperatura inferior a 150°C. El generador inestable preferido de formaldehído es el paraformaldehído. Las partículas microencapsuladas son partículas microscópicas, cada una de las cuales está provista individualmente con una cubierta de un material resinoso  
30 al menos sobre una parte de su superficie.



El material de la cubierta es preferiblemente compatible con el material polímero y es un material que puede fundir y dejar en libertad el generador de formaldehído durante la etapa de calentamiento en el método de esta invención. Preferiblemente, no obstante, la cubierta es lo suficientemente fuerte para no ser afectada por las condiciones en las cuales el material polímero se trata antes de la etapa de calentamiento.

Ejemplos de materiales de cubierta que pueden utilizarse son etil celulosa, nitrato de celulosa, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, polipropileno, polietileno, copolímeros de etileno y propileno, policarbonatos, poliestireno, caucho natural ciclado y el condensado resinoso de para-tertbutil-fenol y acetileno conocido bajo el nombre comercial de Koresin.

La cantidad de hexametileno tetramina empleada puede estar comprendida adecuadamente entre 0,1 y 10 partes en peso y preferiblemente entre 1,0 y 4,0 partes en peso por 100 partes en peso de polímero. Pueden emplearse otros generadores de formaldehído en cantidades equivalentes.

El hidroxí-compuesto aromático que puede emplearse puede ser un mono-hidroxí-compuesto, pero preferiblemente es uno que contiene dos grupos hidroxí, y es especialmente preferido que los grupos hidroxí se encuentren en posición meta- entre sí. Ejemplos de hidroxí-compuestos aromáticos adecuados son resorcina, 1,3-dihidroxí naftaleno y 1,5-dihidroxí naftaleno. Si se desea, puede emplearse melamina, urea, o melamina o urea sustituidas, por ejemplo, melamina di- o tri-alcoholada y



urea mono- y di-alcohol sustituida, o un compuesto que genere melamina o urea por calentamiento, en lugar del hidroxi-compuesto aromático. La cantidad de resorcina utilizada para reaccionar con el generador de formaldehído puede estar comprendida adecuadamente entre 0,1 y 10 partes en peso, y preferiblemente entre 1,0 y 4,0 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero. Los compuestos alternativos pueden emplearse en cantidades equivalentes.

Los ingredientes formadores de la resina aldehídica se mezclan preferiblemente con el material polímero a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada inferior a la temperatura de descomposición del generador de formaldehído, y el metal se aplica después a la composición polímera resultante. Alternativamente, o además de esto, el metal puede proveerse de una cubierta formada por uno o todos los ingredientes formadores de la resina aldehídica y, si se desea, la cubierta se puede secar antes de que el metal se ponga en contacto con el material polímero.

El material polímero puede, si se desea, contener otros ingredientes que se pueden incorporar al mismo antes del calentamiento, tales como pigmentos y cargas, p. ej., sílice. Además, si se desea curar el material polímero durante la unión del mismo al metal o a continuación de ella, entonces se pueden incluir agentes de curado, por ejemplo etilén-tiourea y óxido de magnesio en el caso de un material polímero basado en poli(cloruro de vinilo) y agentes de curado que contienen radicales libres tales como peróxido de dicumilo en el caso de materiales polímeros basados en copolímeros etileno/acetato de vinilo. Cuando el material polímero está basado en poli(cloruro de



vinilo), entonces se plastifica preferiblemente por medio de un plastificante, p. ej., un ftalato de dialcoholo, y puede estabilizarse también por medio de un estabilizador, p. ej., carbonato de plomo o sulfato de plomo tribásico.

5 Los metales unidos por el método de la presente invención son preferiblemente aquéllos que tienen una electronegatividad comprendida dentro del intervalo de 1,23 a 2,00 inclusive, más preferiblemente en el intervalo de 1,47 a 1,75 inclusive, y aleaciones que contienen  
10 al menos uno de dichos metales. Esto incluye los aceros, zinc, cobre y aluminio, y aleaciones de los mismos tales como latón y duraluminio. En esta Memoria descriptiva, el término "electronegatividad" significa electronegatividad  
15 calculada por la fórmula de Allred-Rochow y consignada, por ejemplo, en caracteres de negritas en la tabla de la página 103 de "Advanced Inorganic Chemistry", 2ª Edición, Cottton y Wilkinson.

El metal puede encontrarse en forma de hoja continua o de una o más fibras, filamentos o cordones.  
20 El método de la invención puede utilizarse con particular ventaja en la fabricación de objetos flexibles reforzados, por ejemplo, correas de transmisión, mangueras y cubiertas de cables, y puede emplearse también para el recubrimiento de metales, p. ej., como protección contra la co-  
25 rrosión.

La invención se ilustra en los siguientes Ejemplos, en los cuales todas las partes que se citan se expresan en peso, y en los cuales los tiempos de calentamiento se dan en "minutos a una temperatura (establecida)". Estos tiempos de calentamiento incluyen el período  
30



de calentamiento de la prensa en la que haya de tener lugar el calentamiento, pero excluyen el período de enfriamiento.

EJEMPLO I

5 Se prepararon las siguientes composiciones de poli( cloruro de vinilo ) no reticuladas, designadas A a G:

TABLA I

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
10 Poli(cloruro de vinilo)	100,0	100,0	100,0	100,0
Plastificante	50,0	50,0	50,0	50,0
Estabilizador	8,0	8,0	8,0	8,0
Resorcina	0	2,0	0	3,0
15 Hexametileno tetramina	0	1,5	0,3	0,5
Resina fenólica	0	0	3,2	0

TABLA IA

	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
20 Poli(cloruro de vinilo)	100,0	100,0	100,0
Plastificante	50,0	50,0	50,0
Estabilizador	8,0	8,0	8,0
Resorcina	3,0	4,0	-
25 Hexametileno tetramina	0,65	1,0	0,3
Resina fenólica	0	0	3,2

El poli(cloruro de vinilo) era un polímero de alto peso molecular comercialmente asequible como GEON 121; el plastificante era una mezcla de ftalatos de diheptilo, dioctilo y dinonilo comercialmente asequible como ftalato



de dialcoholo-79 ó DAP; el estabilizador era una pasta de carbonato de plomo en dicho plastificante, y las resinas fenólicas eran resinas comercialmente asequibles, a saber Cellobond H833 en la Composición C y Cellobond H832 en la Composición G.

5

Cada una de las composiciones se mezcló en un molino de pinturas de tres rodillos y se calentaron luego a 170°C en contacto con diversos metales en una prensa durante 20 minutos. Los metales utilizados fueron alambre de acero (17,5 x 7,5 x 0,0147 cm.), y alambre de acero chapado en latón (15 x 0,0375 cm. sobre 7,5 x 0,020 cm.), estando constituido el chapado de latón por 70 por ciento de cobre y 30 por ciento de zinc.

10

La adhesión entre el alambre metálico y los polímeros plásticos se ensayó por medio del ensayo de arrancamiento (J.O. Wood, Trans. I.R.I., Vol. 32, Núm. 1, pags. 1-18, 1956). En este ensayo, los alambres metálicos se unieron en ángulo recto con la longitud de una plancha de la composición de polímeros plástica, siendo la longitud incrustada de alambre de 1 cm., y se determinó la fuerza requerida para arrancar los alambres de esta plancha (kg/cm). En general, los resultados que se muestran en la Tabla II son los valores medios de 10 de tales ensayos. La velocidad de ensayo fué de 25 cm./minuto.

15

20

25

TABLA II

Adhesión de Arrancamiento (kg/cm).

Composición	Adhesión de Arrancamiento (kg/cm).	
	Alambre de Acero	Alambre de Acero Chapado en Latón
A	5,2	5,4
B	32,6	6,3

30

5.5.69



TABLA II (Cont.)

Adhesión de Arrancamiento Kg/cm)

Composición Alambre de Acero Alambre de Acero Chapado en Latón

5	C	17,7	26,1
	D	24,4	8,4
	E	27,6	6,4
	F	33,5	10,4
	G	27,1	34,8

10 Se determinó también la fuerza de unión por la adhesión de las composiciones de poli(cloruro de vinilo) a conos metálicos. Este ensayo, conocido como el "ensayo del cono", se describe en "Adhesives Age", Vol. 3, Núm. 2, pág. 36 (1960), G.W. Painter. Los resultados con diversos metales se dan en la Tabla III en kg/probeta.

TABLA III

Adhesión de Cono (. kg/probeta )

	<u>Composición A</u>	<u>Composición B</u>
20 Duraluminio	0,0	128,6
Acero Plata	7,9	164,4
Acero Inoxidable	0,0	158,0
Acero Dulce	1,0	148,0
Cobre	0,0	132,1

EJEMPLO II

25 Se mezclaron 100 partes de un copolímero de etileno y acetato de vinilo comercialmente asequible como Ultrathene 631, 2,0 partes de resorcina y 1,5 partes de hexametileno tetramina (HMT), en un molino caliente a 105-110°C. Se estamparon diversos metales bajo presión a muestras de la composición resultante a 160°C durante



20 minutos. El copolímero Ultrathene 631 contiene 17 por ciento de acetato de vinilo, tiene un índice de fusión (en ensayo ASTM D 1238-57T) de 1,4 g/10 minutos y una densidad de 0,941 g/c.c. Los resultados del ensayo de arrancamiento (kg/cm) obtenidos con alambres metálicos como los utilizados en el Ejemplo I se muestran en la Tabla IV.

#### EJEMPLO III

Se repitió el ejemplo II utilizando un copolímero de etileno y acrilato de etilo asequible comercialmente como DPD 6169 en lugar del Ultrathene 631. El copolímero utilizado contiene 15 por ciento de acrilato de etilo, tiene un índice de fusión de 6,0 g/10 minutos y una densidad de 0,931 g/c.c. Los resultados del ensayo de arrancamiento se muestran en la Tabla IV.

#### EJEMPLO IV

Se repitió el Ejemplo II utilizando un copolímero de etileno y ácido metacrílico comercialmente asequible como Surlyn 1552 y empleando una temperatura de mezclado de 115°C a 120°C. Este copolímero contiene 9 por ciento de ácido metacrílico, el 60 por ciento del cual está en forma de la sal sódica. El índice de fusión es 2,0 g/10 minutos, y la densidad 0,94 g/c.c. Los resultados del ensayo de arrancamiento se muestran en la Tabla IV.

#### EJEMPLO V

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I utilizando una resina de poli(cloruro de vinilo) de grado plastisol de alto peso molecular, comercialmente asequible

10 MAY.



como Norvinyl P2, excepto que las composiciones reticula-  
bles designadas H e I se calentaron a 180°C durante 20  
minutos. Los resultados del ensayo de arrancamiento se  
muestran en la Tabla IV.

	<u>H</u>	<u>I</u>
5		
Norvinyl P2	100,0	100,0
DAP (véase Ejemplo I)	60,0	60,0
Sulfato de plomo tribásico	15,0	15,0
Etilen-tiourea	3,0	3,0
10		
Oxido de magnesio	4,0	4,0
Resorcina	0	2,0
Hexametileno tetramina	0	1,5

EJEMPLO VI

Se prepararon las siguientes composiciones J  
y K utilizando un polímero con OH terminal de poli(adipa-  
to de hexileno) con diisocianato de tolieno comercialmen-  
te asequible como UREPAN 601.

	<u>J</u>	<u>K</u>
15		
Urepan 601	100,0	100,0
20		
Desmodur TT	14,0	14,0
Stabaxol PCD	3,0	3,0
Acido esteárico	0,5	0,5
Reticulador 30/10	3,0	3,0
Negro HAF	20,0	20,0
25		
Eter dibencílico	15,0	15,0
Resorcina	0	2,0
Hexametileno tetramina	0	1,5

Desmodur TT es un dímero de diisocianato de toli-  
leno comercialmente asequible, Stabaxol PCD es policarbodiimida  
comercialmente asequible, y el reticulador 30/10 es bis(beta-



hidroxi etil éter) de hidroquinona comercialmente asequible.

Las composiciones se calentaron a 150°C durante 20 minutos en contacto con alambres de acero como los utilizados en el Ejemplo I y se maduraron durante siete días antes de ensayarlas. Los resultados de los ensayos de arrancamiento se muestran en la Tabla IV :

TABLA IV

Adhesión de Arrancamiento (kg/cm)

<u>Ejemplo</u>	<u>Polímero</u>	<u>Alambre de Acero</u>
10	II Ultrathene 631	7,9
	II Ultrathene 631 + resorcina y HMT	20,6
	III DPD 6169	9,6
15	III DPD 6169 + resorcina y HMT	24,6
	IV Surlyn 1552	28,2
	IV Surlyn 1552 + resorcina y HMT	34,6
20	V Composición H	4,8
	V Composición I	29,6
	VI Composición J	12,8
	VI Composición K	24,0

25

EJEMPLO VII

En este Ejemplo se ensayó la adhesión de diversas composiciones de plastisol de poli(cloruro de vinilo) designadas L, M, N, O y P a diversos metales en un intervalo de tiempos de calentamiento. Las formulaciones de las composiciones se dan abajo en la

30

25.3.69



Tabla V.

		<u>TABLA V.</u>				
		<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
5	Geon 121	100	100	100	100	100
	DAP (véase Ejem- plo I)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
	Pasta de blanco de plomo	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
10	Resorcina	-	2,0	-	3,0	3,0
	Cofill 11	-	-	6,0	-	-
	Sílice	-	-	-	3,0	-
	HMT	-	1,5	1,5	1,5	1,5

15 La pasta de blanco de plomo era una pasta de carbonato de plomo en DAP, y Cofill 11 es una mezcla comercialmente asequible de generador de formaldehído y sílice.

20 Todas y cada una de las composiciones se mezclaron en un molino de pinturas de tres rodillos y se ensayó la adhesión de las composiciones a los metales calentando muestras de la composición mientras que se prensaban en contacto con el metal. Se utilizaron diversos metales en forma de alambres metálicos para el ensayo de adhesión de "arrancamiento", y acero en forma de conos de acero, para el "ensayo del cono".

25 Los resultados obtenidos del ensayo de adhesión de "arrancamiento" se dan en la Tabla VI, y los del "ensayo del cono" se dan en la Tabla VII.



TABLA VI

Adhesión de Arrancamiento (Kg/cm)

Tiempo de calentamiento, 3 mins. a 170°C		<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
5	Naturaleza del cordón metálico					
	Acero	1,9	13,7	4,8	19,7	21,1
	Acero chapado de latón					
	70/30	3,9	21,9	17,1	19,3	21,1
10	Acero chapado de estaño	3,3	18,4	7,0	10,6	22,1
	Acero chapado de zinc	2,0	12,2	7,1	6,9	10,9
Tiempo de calentamiento, 10 mins. a 170°C.		<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
15	Acero	3,1	31,2	31,4	28,8	32,0
	Acero chapado de latón 70/30	4,6	13,5	11,1	9,5	11,1
	Acero chapado de estaño					
20		3,2	26,0	30,0	28,6	28,4
Tiempo de calentamiento, 20 mins. a 170°C.		<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
25	Acero	3,7	29,8	32,6	30,0	30,2
	Acero chapado de latón					
	70/30	3,9	11,2	11,4	13,5	11,2
	Acero chapado de estaño	4,0	30,5	30,1	25,5	25,4
Tiempo de calentamiento, 30 mins. a 170°C.						
30						



TABLA VI (cont.)

	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
Acero	1,4	33,4	30,4	34,1	32,4
Acero chapado de latón					
70 /30	6,7	15,0	22,7	19,7	16,7
5 Acero chapado de estaño	2,8	33,7	33,6	26,8	32,0

TABLA VII

		Adhesión a Conos Metálicos (Kg/pro-beta)				
		<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
10	Acero	0,0	108,8	126,0	131,0	145,4
	Tiempo de calentamiento, 20 mins. a 170°C.					
		<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
15	Acero	0,0	176,6	191,0	187,8	216,3
	Tiempo de calentamiento, 30 mins. a 170°C.					
		<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
	Acero	0,0	209,3	215,6	229,7	226,5

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el día 23 de febrero de 1.968, bajo el N<sup>o</sup> 8849/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

25 - REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30  
25.3.69



5 1.- Un método de unir metales a un material polimérico basado en un material plástico o en un copolímero elastómero en masa que comprende poner en contacto el metal con el material polímero en presencia de compuestos que son capaces de reaccionar para formar una resina aldehídica de condensación, y calentar el todo resultante para hacer que dichos compuestos reaccionen.

10 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el metal a unir tiene una electronegatividad comprendida en el intervalo de 1,23 a 2,00 inclusive, o es una aleación de uno de tales metales al menos.

15 3. - Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el metal a unir tiene una electronegatividad comprendida en el intervalo de 1,47 a 1,75 inclusive o es una aleación de uno de tales metales al menos.

20 4.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que el material polímero es un material plástico basado en poli(cloruro de vinilo).

25 5.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que el material polímero es un material plástico basado en un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un copolímero de etileno y acrilato de etilo o un copolímero de etileno y ácido metacrílico.

30 6.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual los compuestos que son capaces de reaccionar para formar una resina aldehídica de condensación son un generador de formal-



dehído y un hidroxí-compuesto aromático.

5 7.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual los compuestos que son capaces de reaccionar para formar una resina aldehídica de condensación son un generador de formaldehído y una resina fenólica capaz de reaccionar con formaldehído.

10 8.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual los compuestos que son capaces de reaccionar para formar una resina aldehídica de condensación son un generador de formaldehído y melamina o urea sustituidas o no-sustituidas, o un compuesto que genera melamina o urea por calentamiento.

15 9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el hidroxí-compuesto aromático contiene dos grupos hidroxilo que se encuentran en posición meta uno con respecto a otro.

20 10.- Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el hidroxí-compuesto aromático es resorcina.

11.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la cantidad de resorcina está comprendida en el intervalo de 0,1 a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero.

25 12.- Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la cantidad de resorcina está comprendida en el intervalo de 1,0 a 4,0 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero.

30 13.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en el cual el generador de formaldehído es un compuesto que genera formalde-

25.3.69



hido por calentamiento y es sustancialmente estable hasta 100°C como mínimo.

5 14.- Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el generador de formaldehído es hexametenotetramina.

15 15.- Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la cantidad de hexametenotetramina está comprendida en el intervalo de 0,1 a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero.

10 16.- Un método de acuerdo con la reivindicación 15, en el cual la cantidad de hexametenotetramina está comprendida dentro del intervalo de 1,0 a 4,0 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero.

15 17.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el material polímero comprende poli(cloruro de vinilo), plastificante y estabilizador.

18.- Un método de acuerdo con la reivindicación 17, en el cual el plastificante es un ftalato de dialcoholo.

20 19.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 17 ó 18, en el cual el estabilizador es carbonato de plomo o sulfato de plomo tribásico.

25 20.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el material polímero incluye pigmentos y/o cargas.

21.- Un método de acuerdo con la reivindicación 20, en el cual el material polímero incluye sílice.

30 22.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual el metal



es un acero.

23.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el cual el metal es cobre, latón, estaño, zinc o duraluminio.

5 24.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el material polímero incluye agentes de curado.

10 25.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en el cual el generador de formaldehído comprende partículas microencapsuladas de un compuesto que se descompone en formaldehído y es inestable a una temperatura inferior a 150°C.

15 26.- Un método de acuerdo con la reivindicación 25, en el cual el compuesto que se descompone en formaldehído es paraformaldehído.

27.- Un método de unir metales a un material polimérico.

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

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

31 MAR.

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder  
*[Signature]*

25.3.69

f.b.