

422601

25 E



CASE 3-8619/ARL 206+

Int. Cl. B29G//B32B

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

422601

por "UN METODO PARA LA OBTENCION DE UN ADHESIVO EN FORMA DE PELICULA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

- o -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a adhesivos en forma de película, llamados comúnmente "adhesivos de película", que contienen resinas termoendurecibles y a su preparación y empleo.

5. La unión estructural por adhesivo es un procedimiento bien establecido en la fabricación de aeronaves e industrias afines. Los adhesivos que se utilizan normalmente para esta finalidad se basan en resinas termoendurecibles tales como resinas de fenol-aldehído y resinas epoxídicas. Estos adhesivos se utilizan frecuentemente en forma
- 10.

422601



de películas sólidas, con lo que se eliminan las dificultades que se producen cuando se utiliza un adhesivo líquido, como es la evaporación del disolvente, la pérdida de adhesivo del lugar requerido y la distribución desigual.

5. La preparación convencional de los adhesivos de película se lleva a cabo con técnicas que implican la evaporación de un disolvente o mediante extrusión. En el primer método se disuelve una composición de resina en un disolvente volátil y se vierte la solución sobre una superficie plana, evaporándose luego el disolvente y quedando una película de la composición. En el segundo método se calienta la composición de resina hasta un punto de fusión, se extruye a través de una estrecha ranura y luego se enfría o deja enfriar. Si bien uno u otro de estos métodos es apropiado para fabricar un adhesivo de película a partir de muchas clases de resinas, éstos son inadecuados para fabricar un adhesivo de película de una resina que sea sustancialmente insoluble en disolventes volátiles y que no funda fácilmente, tal como una resina termoendurecible en la etapa B y ciertas resinas de peso molecular muy elevado. Estos métodos resultan también inadecuados para utilizarse con composiciones en donde se obtenga un efecto de curado latente mediante el empleo de discretas partículas de una resina sólida y discretas partículas de un endurecedor sólido, no reaccionando la resina y el endurecedor entre sí mientras que los componentes se encuentran en forma de partículas pero inician el curado tan pronto como los componentes entran en íntimo contacto al ser disueltos en un disolvente o al fundirse conjuntamente. Los métodos de extru
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

-3-
422601

25 ENE



sión sufren también de la desventaja de que el adelantamiento de la resina que resulte puede acortar el tiempo de elaborabilidad de la película y conducir a la gelatinización de la composición de resina.

5. Ahora se ha descubierto un método con el que puede prepararse un adhesivo de película a partir de una resina sólida termoendurecible sin que se produzca el adelantamiento de la resina: por tanto, la duración de la elaborabilidad del adhesivo de película depende únicamente de la naturaleza de la resina y del endurecedor y no de las condiciones de su fabricación.

Los nuevos adhesivos de película se preparan como sigue:

15. (a) formando sobre un soporte una capa de una primera composición líquida de adhesivo de resina termoendurecible,
- (b) aplicando a dicha capa partículas sólidas y sueltas de una segunda composición adhesiva de resina termoendurecible sólida, siendo dichas composiciones de forma que puede curarse la primera composición bajo condiciones en que no se cure, de forma sustancial, la segunda composición citada,
20. (c) curando dicha primera composición (o dejando que cure) bajo condiciones tales que no se cure de forma sustancial, dicha segunda composición y
25. (d) separando por último, eventualmente, el adhesivo de película sólido así obtenido del soporte.

Las dos composiciones son, de preferencia, de modo que dicha primera composición se cure sustancialmente

42260



con mayor rapidez, a la temperatura con que se fabrica el adhesivo de película, que dicha segunda composición, y que el curado de la primera composición citada se efectúe a una temperatura excesivamente baja para permitir el curado sustancial de dicha segunda composición durante el tiempo que transcurre en el curado de la primera composición citada.

5.

Por consiguiente, el invento proporciona un adhesivo de película que puede ser comportado por un soporte,

que comprende una capa de una composición de resina termoendurecible (o sea curada) que tiene adheridas partículas

10.

sólidas de una composición de resina termoendurecible (o sea, que todavía puede curarse). Cuando se requiere un soporte permanente para el adhesivo de película, dicho soporte es un material laminar que comporta en su cara opuesta

15.

una capa adicional de composición de resina termoendurecida, que puede ser igual a la que presenta la otra cara o distinta, que presenta adheridas partículas sólidas de una composición de resina termoendurecible, las cuales pueden ser de la misma naturaleza que las de la cara opuesta o diferente.

20.

Según un método preferido para fabricar un adhesivo de película según el invento, la primera composición de resina termoendurecible citada presenta suficiente pegajosidad, en caso necesario después de la evaporación de un disolvente, para hacer que se le adhieran las partículas sólidas de la segunda composición de resina citada cuando entran en contacto con ésta.

25.

El presente invento proporciona, además, un método para unir entre sí dos superficies, que comprende el



interponer entre éstas y en contacto con las dos superficies, un adhesivo de película según este invento y someterle a calentamiento, de preferencia bajo presión, para convertir dicha segunda composición de resina en la etapa C.

5. Por "composición de resina termoendurecible" se entiende una sustancia o una mezcla de sustancias que, mediante calentamiento, puede convertirse en un producto infusible, reticulado y curado.

10. Por "composición de resina termoendurecible líquida" se entiende no sólo una composición de resina termoendurecible que se encuentra sobre su temperatura de fusión, sino también una solución, suspensión o emulsión de una composición de resina termoendurecible en un disolvente o en un medio de suspensión.

15. Por "partículas sólidas sueltas de una composición de resina termoendurecible" se entiende no sólo partículas de resina que son sólidas (o sea que se encuentran a una temperatura por debajo de su punto de fusión), sino también resinas líquidas que han sido absorbidas en un soporte sólido de partículas y que tienen las características físicas (manipulación) de un sólido.
- 20.

Por "composición termoendurecida" se entiende el producto infusible, reticulado y endurecido obtenido mediante el curado de una composición de resina termoendurecible.

25.

Los términos "etapa B" y "etapa C" tienen aquí el significado definido en ASTM D-883-62T "Tentative Nomenclature relating to Plastics".

La primera composición de resina termoendureci-

422601

25



- ble líquida se cura, de preferencia, a la temperatura del ambiente (o sea, entre 18 y 25°C, aproximadamente), y puede contener una resina de cualquier tipo termoendurecible, tal como un prepolímero de poliisocianato, un poliéster y, especialmente, una resina de fenol-aldehído o una resina epoxídica. Estas resinas pueden ser líquidos flúidos o viscosos o pueden ser soluciones o suspensiones de sólidos. En caso de que no sean líquidos flúidos es conveniente disolverlas o suspenderlas en un líquido para la aplicación al soporte. Los agentes disolventes y suspensores apropiados incluyen líquidos orgánicos de bajo punto de ebullición, como son las cetonas, los alcoholes, los hidrocarburos aromáticos o alifáticos y, de preferencia, los hidrocarburos halogenados. La composición de resina líquida puede contener, eventualmente, endurecedores y aceleradores convencionales. Asimismo pueden incorporarse, si bien generalmente no es necesario, favorecedores de la pegajosidad.
- 5.
- 10.
- 15.

- La segunda composición de resina termoendurecible debe iniciarse procediendo al curado con una velocidad apreciable únicamente a una temperatura que sea superior, que la temperatura con que cura la primera composición dentro de un tiempo relativamente corto, por lo general a 30°C, por lo menos y, de preferencia, de 50° a 250°C, a lo sumo: se prefiere, particularmente, una composición que inicie el curado sustancialmente sólo por encima de 70°C y, especialmente, una que cure sustancialmente sólo por encima de 100°C.
- 20.
- 25.

Ejemplos de componentes de resina para las segundas composiciones de resina termoendurecibles incluyen las resinas epoxídicas comprendidas en la etapa B, las resinas

422601

25 EN



epoxídicas que se adelantan mediante reacción con un diol (especialmente un fenol dihídrico como es el 2,2-bis-(p-hidroxifenil)propano), los resoles fenólicos comprendidos en la etapa B y los ácidos poliámicos, así como otros intermediarios para poliimidas.

5.

La composición de resina termoendurecible sólida y en partículas puede contener, asimismo, un agente de curado para la resina, por ejemplo, un agente de curado latente mezclado íntimamente con la resina o un agente de curado en forma de partículas sueltas que se mezcle con las partículas de resina mediante la fusión y los entendidos en el arte de la tecnología de las resinas podrán determinar fácilmente con un examen rutinario los agentes de cura-

10.

do apropiados para una resina particular. El tamaño de la partícula de la composición de resina sólida puede variar según sea el uso final del adhesivo de película. El tamaño de las partículas está comprendido, de preferencia, entre 60 milimicras, por lo menos, y 1,5 mm a lo sumo y especialmente entre 100 y 300 milimicras. Las proporciones apropiadas de las dos composiciones de resinas termoendurecibles

15.

puede hallarse, asimismo, fácilmente siguiendo la experimentación rutinaria; por lo general, la relación de composición de resina termoendurecible líquida (de la que se prepara in situ la capa de composición de resina termoendurecida) frente a las partículas sólidas de composición de resina termoendurecible está comprendida entre 2:1 y 1:10 y, de preferencia, entre 1:1 y 1:5, en peso.

20.

25.

Las resinas epoxídicas que pueden emplearse, o sea, sustancias conteniendo de promedio más de un grupo



1,2-epóxido por molécula, incluyen aquellas que contienen grupos 1,2-epoxietílicos terminales, especialmente grupos 2,3-epoxipropílicos unidos directamente a un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre.

5. Como ejemplos de estas resinas pueden citarse los ésteres poliglicidílicos obtenibles por reacción de un compuesto que contenga, por molécula, dos o más grupos carboxílicos libres con epiclorhidrina o glicerol-diclorohidrina en presencia de un álcali. Estos ésteres poliglicidílicos pueden derivarse de ácidos policarboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos cicloalifáticos y de ácidos policarboxílicos aromáticos.

10. Otros ejemplos son los éteres poliglicidílicos obtenibles por reacción de un compuesto que contenga, por molécula, dos grupos hidroxil-alcohólicos o hidroxil-fenólicos, por lo menos, con epiclorhidrina o glicerol-diclorohidrina bajo condiciones alcalinas o, alternativamente, en presencia de un catalizador ácido y tratamiento subsiguiente con álcali. Estos éteres pueden derivarse de alcoholes acíclicos y de alcoholes con núcleo aromático, o pueden derivarse de fenoles mononucleares y polinucleares, incluyendo novolacas.

15. Los compuestos poli(N-glicidílicos) incluyen, por ejemplo, los obtenidos por dehidrocloración de los productos de la reacción de epiclorhidrina con aminas aromáticas, cicloalifáticas o alifáticas conteniendo, por lo menos, dos átomos amino-hidrógeno; triglicidil-isocianurato; y derivados N,N'-diglicidílicos de ureas cíclicas.

Ejemplos de compuestos poli(S-glicidílicos) son



los derivados di-S-glicidílicos de ditioles.

5. Pueden utilizarse las resinas epoxídicas que posean grupos terminales 1,2-epoxídicos unidos a tipos diferentes de heteroátomos, por ejemplo, el derivado N,N,O-triglicidílico de p-aminofenol y ésteres glicidil-éter-glicídilo de ácido salicílico y fenolftaleína.

10. Asimismo, pueden utilizarse resinas epoxídicas en donde los grupos 1,2-epoxídicos están interiores, incluyendo aquellas que contienen los grupos epoxídicos terminales e internos, si bien éstas son menos preferidas.

15. Eventualmente, puede utilizarse una mezcla de resinas epoxídicas o de una resina epoxídica con un monoepóxido tal como un alquilo inferior o un éter aril-glicidílico o un éster glicidílico de ácidos mono-carboxílicos predominantemente terciarios, alifáticos, altamente ramificados y mezclados.

Las resinas epoxídicas preferidas son los éteres poliglicidílicos de fenoles polihídricos.

20. Las resinas fenólicas que pueden utilizarse son aquellas que se preparan haciendo reaccionar un aldehído con un fenol sustituido tal como cresol y resorcinol o, de preferencia, el propio fenol. El aldehído preferido es el formaldehído, pero éste puede substituirse, por lo menos en parte, por otros aldehídos como acetaldehído, benzaldehído y furfural. La relación entre el aldehído y el fenol puede variar ampliamente, prefiriéndose las resinas que tienen una relación molar entre aldehído y fenol comprendida entre 1:1,2-2.

Los prepolímeros de poliisocianato que pueden em-



plearse incluyen los obtenidos por reacción de un compuesto orgánico que contenga, por lo menos, dos grupos de isocianato por molécula con un compuesto que contenga, por lo menos, dos grupos hidroxílicos alcohólicos por molécula.

5. Los di-isocianatos y superiores apropiados incluyen los diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, mientras que los alcoholes polihídricos incluyen poli(oxialquilen)polioles y poliésteres con terminación hidroxílica.

10. El soporte es, de preferencia, una lámina sólida autoconsistente y puede ser permeable o impermeable a la primera composición de resina líquida. Los soportes permeables apropiados incluyen láminas de papel y estructuras forminosas tales como tejidos, incluyendo tejidos de materiales sintéticos, especialmente nylons y poliésteres y fibra de vidrio. Los vehículos impermeables apropiados pueden ser películas de polímeros orgánicos, tales como polietileno y polipropileno o delgadas láminas metálicas tales como hoja de aluminio.

15. El adhesivo de película puede ser fabricado de forma continua o discontinua. En primer lugar se reviste una lámina de material de soporte con la composición de resina líquida. Este revestimiento, que se aplica de preferencia a ambas caras del soporte, se lleva a cabo con medios convencionales tales como por inmersión, pulverización, aplicación con rodillos o con pincel. Luego se deja que se evapore el disolvente, caso de que se utilice, aplicando calor en caso necesario, y dejando un depósito pegajoso de composición de resina termoendurecible sin curar. A continuación se pone en contacto este revestimiento pegajoso con la com-



- posición de resina sólida en partículas. La forma en que esto se lleva a cabo no es crítica, siendo igualmente efectivo el rociado, la pulverización o la inmersión. Sin embargo, es obviamente deseable que toda la superficie de la
5. capa de adhesivo pegajosa se cubra de forma uniforme. Luego se convierte la resina líquida en un producto termoendurecido duro, permaneciendo la resina en partículas sólida en estado curable. Cuando se requiere el empleo del adhesivo de película se corta al tamaño apropiado y se dispone
10. entre las dos superficies que han de unirse y en contacto con éstas. Luego se calienta hasta, por lo menos, su temperatura de curado y se mantiene a dicha temperatura hasta que la composición de resina sólida en partículas se ha curado por completo, etapa C. El adhesivo de película
15. puede almacenarse a la temperatura del ambiente, ya sea en forma de láminas planas o más preferentemente en forma de rollo cuando se utiliza una cinta de material de soporte (o sea una lámina continua): para impedir la adherencia de una capa con la contigua puede enrollarse con el adhesivo de película una lámina separadora impermeable.
- 20.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento. Todas las partes se expresan en peso y las temperaturas en grados Celsius. Las resinas y los agentes de curado de los ejemplos son como sigue:

25. Resina de uretano I

Significa un prepolímero de uretano líquido que tiene un contenido de isocianato disponible del 4,1%, preparado a partir de un poli(oxitetrametilen)glicol y toliilen-di-isocianato.



422601

Composición de resina fenólica I

5. Significa una mezcla sólida de una novolaca de fenol-formaldehído y hexamina, siendo la relación molar de fenol-formaldehído de 1:0,85 y el contenido de hexamina de 10,5%. El tamaño de partícula de la mezcla es de 75-250 micromicras.

Resina epoxídica I

10. Significa un éter poliglicidílico líquido de 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, con un contenido epoxídico de 5,0-5,2 equivalentes/kg.

Composición de resina epoxídica II

15. Significa una composición sólida, finamente pulverizada, que comprende 27,8 partes de un éter poliglicidílico de 2,2-bis-(p-hidroxifenil)propano con un contenido epoxídico de 5,1-5,4 equivalentes/kg, 7,6 partes de bis-(p-aminofenil)metano y 64,6 partes de caolín calcinado.

Resina epoxídica III

20. Significa una resina epoxídica modificada con uretano que tiene un contenido epoxídico de 4,2 equivalentes/kg, obtenible de Dow Chemical Corp. bajo la denominación OX 3599.

Agente de curado I

Significa una mezcla eutéctica de m-fenilendiamina y cumendiamina que se encuentra en el comercio.

25. Agente de curado II

Significa una mezcla de 9 partes de 2,4,6-tris(di-metilaminometil)fenil y 91 partes de una poli(aminoamida), obtenida por la reacción de dietilentriamina con una mezcla de ácido linoléico dimerizado y trimerizado, con

42260 125 ENE. 1974



un valor amínico de 210-220 mg KOH/g.

Los métodos utilizados fueron los que se exponen en las siguientes normas :

- (a) desprendimiento entre metal y metal - DTD
5. 5577 (British Ministry of Aviation, Aircraft Materials Spec. November 1965), utilizando láminas de aluminio BS 2161, de 0,55 y 2,61 mm de espesor.
- (b) corte de tracción - United States Military Specification MMM-A-132, utilizando láminas de "2024 T3 Alclad", una aleación de aluminio, de 1,63 mm de grueso.
- 10.
- (c) resistencia al desprendimiento por impacto - los impactos se aplicaron a las muestras de prueba, dispuestas como para la prueba del desprendimiento entre metal y metal, dejando caer un peso desde una distancia conocida sobre la muestra y midiendo la distancia desprendida en cada impacto.
- 15.

La resistencia al desprendimiento por impacto es igual a $\frac{W(h+x)}{x}$ en donde

20. W significa el peso (g) del impacto
h significa la distancia (cm) que recorre el peso, y
x significa la distancia (cm) desprendida.

EJEMPLO 1

25. Se sumergió un tejido de poliéster sin tejer, de 10 cm de ancho y con un peso de 28 g/m², en un baño que contenía una solución al 20% en etil-metil-cetona de 100 partes de Resina de uretano I y 6,2 partes de Agente de curado I. Se secó el tejido a la temperatura del ambiente

42¹⁴2601

25 ENE. 1974



con corriente de aire, dejándose sobre éste un residuo pegajoso, conteniendo 149 g/m² de Resina de uretano I.

5. Luego se pasó el tejido a un recipiente conteniendo la Composición de resina epoxídica II de modo que se cubrió uniformemente por ambas caras con un total de 154 g/m² de esta composición de resina sólida. A continuación el tejido revestido se enrolló en un rodillo, junto con una capa intermedia de polietileno y se guardó enrollado a la temperatura del ambiente. La resina de uretano
10. curó al cabo de 24 horas pero la resina epoxídica permaneció curable durante más de 6 meses.

EJEMPLO 2

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 utilizando como soporte un tejido de nylon unido por hilatura de 10 cm de ancho y con un peso de 21 g/m². Este vehículo se sumergió en una solución al 50% en etil-metil-cetona de 100 partes de Resina de uretano I y 6,2 partes de Agente de curado I. El tejido se secó en la forma descrita en el ejemplo 1, dejando un residuo pegajoso conteniendo 134 g/
20. m² de Resina de uretano I.

25. A continuación se revistió el tejido por ambas caras de modo uniforme con un total de 144 g/m² de Composición de resina epoxídica II, se enrolló en un rodillo, junto con una capa intermedia de polietileno y se almacenó a la temperatura del ambiente.

EJEMPLO 3

Se sumergió un tejido de nylon como el descrito en el ejemplo 2 en una solución al 30% en diclorometano de una mezcla de 50 partes de Resina epoxídica I y 50 par-

422601

25 EN



tes de Agente de curado II. Se calentó el tejido en una corriente de aire a 70° para evaporar el disolvente, dejando un residuo pegajoso sobre el tejido conteniendo 40 g/m² de Resina epoxídica I.

5. Luego se pasó el tejido a un recipiente conteniendo Composición de resina fenólica I de modo que se revistió de forma uniforme por ambas caras con un total de 137 g/m² del polvo y luego se enrolló en un rodillo con una capa de polietileno intermedia y se almacenó a la temperatura del ambiente. La resina epoxídica curó al cabo de 24 horas, pero la resina fenólica permaneció curable, siendo el tiempo de duración de la elaborabilidad del adhesivo de película superior a 6 meses.

EJEMPLO 4

15. Se revistió por una cara una tira continua de polipropileno, de 30 cm de ancho y 125 milimicras de grueso, por medio de un rodillo de grabado con una solución al 25% en diclorometano de una mezcla de 50 partes de Resina epoxídica III y 50 partes de Agente de curado II. Se secó el polipropileno revestido en una corriente de aire a 70°, dejando un residuo conteniendo 7,5 g/m² de resina epoxídica III. Se roció la Composición de resina epoxídica II, de forma uniforme, sobre toda la superficie hasta un total de 70 g/m². Luego se almacenó la película a la temperatura del ambiente sobre un rodillo hasta que se necesitó; la capa de resina epoxídica III curó al cabo de 24 horas, pero la Composición de resina epoxídica II permaneció curable durante 6 meses, por lo menos.

EJEMPLO 5

25 ENE. 1973



422601

El adhesivo de película descrito en el ejemplo 1 se dispuso entre pares de láminas de aluminio o de aleación de aluminio y se calentó a 130° durante 10 minutos bajo una presión de 700 kN/m². La resistencia al desprendimiento de la junta fué de 7,87 kN/m a 22° y de 5,07 kN/m a -16°, la resistencia al desprendimiento por impacto fué de 34 cm-kg/cm a 22° y de 27 cm-kg/cm a -16°, y la resistencia al corte por tracción fué de 4,9 MN/m² a 22°.

EJEMPLO 6

10. Se repitió el método del ejemplo 5, utilizando el adhesivo de película descrito en el ejemplo 2. Las muestras probadas ofrecieron una resistencia al desprendimiento de 5,43 kN/m a 22° y de 2,80 kN/m a -16°, y una resistencia al desprendimiento por impacto de 10 cm-kg/cm a 22° y 9 cm-kg/cm a -16°.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente inglesa n° 4171/73 depositada el 26 de enero de 1973 y completada el 26 de noviembre de 1973.

1.- Un método para la obtención de un adhesivo en forma de película, caracterizado porque su realización se verifica en una sucesión de tres etapas que comprenden

25. (a) formar sobre un soporte una capa de una primera composición líquida adhesiva de resina termoendurecible.

(b) aplicar a dicha capa partículas sólidas sueltas de una segunda composición sólida adhesiva de resina termoendurecible, siendo curable dicha primera composición bajo

mG



- condiciones en las que no cura, de forma sustancial, la segunda composición citada, y
- (c) curar la primera composición citada, o dejar que cure, bajo condiciones tales que no cure, de forma sustancial, dicha segunda composición.
5. 2.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el adhesivo de película se separa del soporte una vez concluida la etapa (c).
10. 3.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el soporte es una lámina sólida autoconsistente.
15. 4.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicha primera composición líquida adhesiva de la etapa a) cura sustancialmente con mayor rapidez, a la temperatura con que se fabrica el adhesivo de película, que la segunda composición sólida adhesiva de la etapa b) y porque el curado de dicha primera composición se lleva a cabo a una temperatura excesivamente baja para permitir el curado sustancial de dicha segunda composición dentro del espacio de tiempo que transcurre para el curado de dicha primera composición.
20. 5.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la capa de dicha primera composición líquida adhesiva de la etapa a) tiene la suficiente pegajosidad para que se le adhieran por contacto las partículas sólidas de dicha segunda composición de la etapa b).
- 25.

ME

422601



- 6.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicha primera composición de la etapa a) se cura a la temperatura del ambiente.
5. 7.- Un método, de conformidad con cualquiera d de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicha segunda composición de la etapa b) es de forma que comienza a curar, con una velocidad apreciable, únicamente a una temperatura de, por lo menos, 30°C superior a la que cura dicha primera composición.
10. 8.- Un método, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque preferentemente dicha segunda composición de la etapa b) es de forma que comienza a curar, con una velocidad apreciable, únicamente a una temperatura comprendida entre 50° y 250°C superior a la que cura dicha primera composición de la etapa a).
15. 9.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque de un modo particular, dicha segunda composición de la etapa b) comienza a curar sustancialmente solo por encima de 70°C.
20. 10.- Un método, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque especialmente dicha segunda composición de la etapa b), comienza a curar, de forma sustancial, únicamente por encima de 100°C.
25. 11.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dichas partículas de la segunda composición de la etapa b) son de 60 milimicras, por lo menos, y de 1,5 mm a lo sumo.
- 12.- Un método, de conformidad con la reivin-

ME

42260 25 ENE



dicación 11, caracterizado porque preferentemente dichas partículas son de 100 a 300 milimicras.

5. 13.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la relación en peso entre dicha primera composición líquida de la etapa a) y la segunda composición citada de la etapa b) es de 2:1 a 1:10.

10. 14.- Un método, de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado preferentemente porque la relación es de 1:1 a 1:5.

15. 15.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque opcionalmente se aplica una capa de la primera composición citada a ambas caras de un soporte y porque luego se ponen en contacto partículas de dicha segunda composición con ambas capas de la composición primera citada.

16.- Un método para la obtención de un adhesivo en forma de película.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 de enero de 1974.

p.a. JAIME ISERN
P. p.

Firmado: FELIPE PRIETO

MLA.