

20 DIC. 1976  
CONCEDIDA

Int. Cl.: C09J

442282

MEMORIA DESCRIPTIVA  
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por 20 AÑOS

en ESPAÑA

Solicitante: Dr. Kurt HERBERTS & NO. G.M.B.H. VORM, OTTO LOUIS  
HERBERTS.

Nacionalidad: Alemana

Domicilio: 25, Christbusch, D-56 WUPPERTAL 2, Republica Federa-  
ral Alemana.

Oricridad: Solicitud correspondiente a la depositada en Aus-  
tria bajo el nº 12 A 8807/74 de fecha 4 de noviem-  
bre de 1.974.

Inventores: Dr. Bernit Bergk, Don Klemens Illienbeck, Dr. Ger-  
hard Friedrich Ottmann, Dr. Heinrich Stolzenbach,  
Don Herbert Wramba y Don Walter Wulff.

Enunciado: PROCEDIMIENTO PARA LA UNION DE LAMINAS.-

...00000...

POOR  
QUALITY

Esta invención se refiere a un procedimiento para la unión de láminas por recubrimiento mecánico con una masa de recubrimiento adhesivo a una velocidad de preferentemente más de 50 m/min.

5.-

Se conoce la unión de láminas de los materiales más diversos como derivados de celulosa, poliolefinas, polidésteres, poliamidas, metales como estaño o aluminio, que también pueden someterse a un tratamiento de superficie --

10.-

por desascarillado a la llama o descarga oscura, o que pueden estar recubiertos de masas plásticas, como por ejemplo polivinilidencloruro, para mejorar las propiedades físicas, por medio de sistemas de adhesión, a fin de unir de esta forma en un solo complejo las características de diferentes láminas. El objetivo de tal medida puede ser la consecución

15.-

de efectos especialmente decorativos o de efectos técnicos como la protección de una impresión, la producción de complejos resistentes a la cocción, la evitación de la difusión de vapor, la posibilidad de sellar en caliente, la segura evitación de la porosidad, la resistencia contra los materiales agresivos.

20.-

Entre los sistemas de adhesivos empleados para tales recubrimientos se estiman especialmente los sistemas de aglutinantes que reticulan a través de la reacción de los grupos de isocianato con compuestos hidroxifuncionales.

25.-

Según el estado de la técnica estos sistemas de adhesivos se componen por regla general de :

30.-

a) Soluciones de poliéster que contienen grupos de hidroxilo, productos de condensación hidrofuncionales que contienen poliéster o simultáneamente grupos de éster y éter, que se mezclan poco antes de su empleo para el recu-

brimiento con una solución de isocianatos polifuncionales, para reticular después formando compuestos de uretano o poliurea.

5.-

b) Soluciones de preaductos de poliésteres hidrofuncionales que llevan grupos libres de isocianato, poliésteres o poliésteres y poliésteres mezclados, que reticulan mediante la adición de polioles o simplemente por la acción del agua del ambiente (humedad del aire o humedad absorbida de las superficies límite), formando polímeros más moleculares a través de compuestos de uretano y/o poliurea.

10.-

Es característico para tales sistemas de recubrimiento de adhesivos de recubrimiento, que se emplean hoy en día en gran volumen, que se aplican de una solución de relativamente baja viscosidad, sobre en cuerpos sólidos y que contiene grandes cantidades de disolvente, sobre por lo menos una de las láminas a unir, en la mayoría de los casos a través de rodillos de recubrimiento, con un espesor de capa muy reducido y a temperatura de ambiente, y que antes de la unión de las láminas recubiertas en combinaciones con buenos valores de adhesión iniciales y de envejecimiento, se elimina en la máquina para recubrimientos en eficaces tramos de secado el 60 al 90 por cien en peso de los disolventes aplicados húmedos, fácilmente volátiles, lógicamente peligrosos, destruyéndolo a ser posible por completo y de forma agradable para el medio ambiente.

15.-

20.-

25.-

Las desventajas de los sistemas de recubrimientos adhesivos a) y b) utilizados según el estado de la técnica para la producción de recubrimientos de láminas de alta calidad son sobre todo las siguientes:

30.-

1ª) Para la producción de adherencias iniciales -

suficientes son necesarios unos sistemas de aglutinantes más moleculares, que únicamente pueden aplicarse a temperatura de ambiente en capas lo suficientemente delgadas, y de forma regular, de soluciones de concentración relativamente baja.

5.-

22) La mayoría de los disolventes muy caros (quetonas, ésteres, composiciones aromáticas), que con frecuencia son psicológicamente peligrosos, solamente pueden eliminarse con dificultad con las altas velocidades de recubrimiento usuales actualmente, es decir, con un gran consumo de energía, grandes longitudes útiles de construcción de las secciones de evaporación de la máquina, voluminosas instalaciones de aspiración y ventilación, postcombustión del aire de escape (catalítica o térmica), con mucho aire adicional y por lo tanto con elevados gastos de energía.

10.-

15.-

32) Los sistemas de adhesivos que contienen disolvente, son indeseables para el almacenamiento y transporte a causa de su clase de peligrosidad.

20.-

42) El volumen de transporte y embalaje es desproporcionadamente grande en relación a las delgadas juntas de recubrimiento adhesivo a producir.

25.-

52) Los restos de disolventes en la película, que resultan difíciles de eliminar, ponen en peligro los materiales de relleno a envasar - por ejemplo en el caso de complejos de empaquetado - por su influencia en el sabor y el aroma.

30.-

62) Para los sistemas de adhesivos que contengan grupos de NCO los disolventes son especialmente costosos, porque deben quedar completamente libres de agua antes de su empleo.

72) Los sistemas de dos componentes resultan espe-

dialmente complicados en el manejo de servicio e incluyen el peligro de cometer errores al combinar los componentes en el servicio.

5.- 8\*) La solución de componentes de isocianato de baja viscosidad es peligrosa en el manejo, sobre todo para el personal sin experiencia, cuyo empleo es inevitable en el transporte.

10.- Hasta ahora los intentos de evitar estas desventajas, para lo cual se intentaba desarrollar recubrimientos adhesivos de dos componentes bajo la reacción de grupos de isocianato con grupos alcohólicos de hidroxilo, que contuvieran la menor cantidad posible de disolvente y en su caso re-  
15.- ticulasen agua, fracasaron, porque para conseguir una buena adherencia (sobre todo una buena adherencia inicial) se había considerado necesario que los aglutinantes de adhesivos de recubrimiento contenidos en la solución, presentasen un alto "peso molar medio" y una alta viscosidad (o bien fuerte consistencia). Pero estas propiedades excluyen una aplicación libre de disolventes.

20.- También es conocido aplicar de la fusión sobre las láminas unos materiales termoplásticos exentos de disolventes, los así llamados Hotmelts, es decir, ceras o copolimerizados, y utilizarlos para la unión de láminas. Tales combinaciones tienen sobre todo la desventaja de que los recubrimientos deben realizarse con un espesor relativamente grande, que los recubrimientos no son transparentes y que los sistemas de combinación no poseen ninguna resistencia al calor a causa de la propiedad termoplástica del recubrimiento. Estos hotmelts son además sensibles a los materiales de relleno  
25.- agresivos.  
30.-

Se conoce el método de evitar las desventajas de los hotmelts termoplásticos con sistemas de adhesivos compuestos preferentemente por varios componentes exentos de disolventes (patente de USA 3 840,419). Las reducidas cantidades de aplicación de 0,5 a 5/u deseadas, se consiguen por medio de una dosificación, por medios de elementos dosificadores ya conocidos y mediante el estiramiento del medio de aplicación por 1:10 por lo menos, por la diferente velocidad de los rodillos de los elementos de aplicación o por la distinta velocidad del rodillo de aplicación y del sustrato a recubrir.

Otro requisito forzoso es en este procedimiento que el adhesivo, que evidentemente gelifica muy rápidamente, debe transportarse siempre completamente de un rodillo al siguiente o del rodillo de aplicación a la película a recubrir a fin de evitar un endurecimiento prematuro en los rodillos. Para ello el adhesivo se introduce por medio de un dispositivo especial de alimentación en el mecanismo de dosificación en la cantidad que finalmente será aplicada sobre la película a recubrir.

El presente invento se basa en la tarea de encontrar un procedimiento para la unión de láminas por recubrimiento con una mezcla de adhesivos de recubrimiento, en el cual se evita en lo posible el empleo de disolventes, pero que permita una aplicación regular en capas extremadamente finas en el recubrimiento mecánico a gran velocidad, y en el cual las láminas queden inmediatamente después del recubrimiento tan fuertemente unidas, es decir, que la resistencia al cizallamiento sea tan alta, que las tiras de láminas unidas no puedan desplazarse o soltarse, ni formar burbujas o -

dobleces durante la posterior elaboración. Al enrollarlas rápidamente, las láminas no deben "telescopiar".

- 5.- Para la unión de complejos de láminas del tipo descrito debe utilizarse siempre un sistema de adhesivos fácilmente manejable, que no requiera la mezcla de varios componentes y - que produzca por reticulación química unas combinaciones estables al calor (por ejemplo resistentes a la cocción esterilizables, que se puedan sellar en caliente), que no presenten las desventajas descritas de los adhesivos de recubrimiento habituales. El adhesivo según la invención además debe ser elaborable
- 10.- en las máquinas de recubrimiento usuales sin necesidad de costosos equipos de mezcla, alimentación y dosificación. Aparte de la posibilidad ampliamente difundida de poder variar ligeramente las velocidades periféricas de los diferentes rodillos, deben ser innecesarias las adiciones y costosas instalaciones de regulación o de accionamiento.
- 15.-

- El objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para la unión de láminas por recubrimiento mecánico a una velocidad de preferentemente más de 50 m/min de uno o de ambos lados de la lámina a recubrir, con unos productos de transformación de hidroxilfuncionales poliéteres y/o poliésteres y en su caso poliaminas, aminoalcoholes o polioles con poliisocianatos, que contengan libres grupos de NCO y/o NCS, pudiendo reaccionar los productos de transformación con compuestos H-ácidos, en su caso en una mezcla con sustancias auxiliares y/o adicionales técnicas de adhesión, caracterizado porque los productos de transformación presentan un peso molar medio de 500 a 10.000 y un contenido de grupos de NCO y/o NCS de 1 a 10 porcentajes en peso, a la masa de aplicación no se añade ningún disolvente, en condiciones de aplicación la masa de aplicación presenta una viscosidad de 60 Pas máximo y porque la tempe-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

5.- ratura de la masa de aplicación no es superior a los 140° C, ni tampoco queda muy por debajo de la temperatura del aire de ambiente en la capa superficial enfriada especialmente a causa de la poca conductibilidad térmica de la masa, que se puedan condensar tales cantidades de humedad del aire en la masa de aplicación que se encuentra en la cubeta de la máquina de aplicación, que el potlife de la masa de aplicación en la cubeta descienda por debajo del valor necesario para la realización del procedimiento.

10.- La velocidad de recubrimiento utilizada en el procedimiento según la invención debe ser lo más elevada posible, a fin de que el procedimiento resulte en lo posible económico. Para el recubrimiento se utilizan las máquinas usuales, que poseen un equipo de aplicación calentable. La velocidad de recubrimiento es preferentemente de más de 50, pero con especial preferencia entre 100 y 300 m/min. . En principio también pueden emplearse velocidades mayores, si las máquinas están construidas de forma correspondiente. .  
15.- Basta una capa de recubrimiento extraordinariamente fina de por ejemplo unos 0,1 a 10 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de unos 0,5 a 5.g/m<sup>2</sup>.  
20.-

25.- La componente esencial de la masa de aplicación, es un producto de transformación de hidroxilfuncionales por liésteres y/o poliésteres y en su caso poliols con poliisocianatos, que contiene grupos libres de NCO y/o NCS. Los poliésteres utilizados para la fabricación de estos productos de transformación, son preferentemente productos alifáticos de cadena recta o ramificados, que preferentemente presentan un peso molar de aproximadamente 300 a 4000, con especial preferencia de unos 400 a 2000. Tales productos  
30.-

son vendidos por diferentes firmas bajo distintas denominaciones comerciales (por ejemplo Tipos Demophon-U de la Bayer AG, Leverkusen, Tipos-Fluracol de la firma Wyandotte, - Tipos-Niar de la firma Unión Carbide, USA, Poliglicoles de la Farbwerke Hoechst, Alemania).

5.-

Unos adecuados poliésteres lineales o ramificados se fabrican por ejemplo de ácidos policarbónicos alifáticos y/o aromáticos y polioles, presentando el peso molar preferentemente los mismos márgenes indicados en el caso de los poliésteres. También estos productos son ofrecidos en el comercio por numerosas firmas (por ejemplo Tipos-Demophon de la Bayer AG, Leverkusen). También pueden emplearse aquellos productos que presentan en la misma molécula tanto compuestos de poliéster como de poliéter. Con frecuencia en los productos precitados no se trata de compuestos uniformes, - sino de mezclas de sustancias. Esto lo sabe el experto.

10.-

15.-

Aparte de los poliésteres y/o poliéteres pueden utilizarse para la fabricación de los productos de transformación también aquellos compuestos, que contengan por lo menos dos grupos capaces de reaccionar con grupos de NCO y/o NCS, supleniendo su porcentaje en relación al peso total de los productos de transformación por regla general no más del 30 por cien en peso aproximadamente, preferentemente no más del 20 por cien en peso. Unos compuestos adecuados de este tipo son entre otros las aminas, los alcoholes alicíclicos y sobre todo los polioles, por ejemplo compuestos alifáticos con 1 a 8 átomos de carbono, que con preferencia contengan en la molécula de 2 a 4 grupos de hidroxilo, como glicol, neopentilglicol, glicerina.

20.-

25.-

30.-

Los poliisocianatos utilizados para la fabricación

de los mencionados productos de transformación son compuestos alifáticos y/o aromáticos y/o cicloalifáticos con preferentemente 2 ó 3 grupos de NCO y/o NCS en la molécula. Estos productos pueden adquirirse en el comercio, por ejemplo bajo la denominación de marca Heasodar de la Bayer AG, Levey kusen. El peso molar de los polioct(tio) cianatos utilizados para la fabricación de los productos de transformación queda preferentemente en el margen de aproximadamente 100 a 1500, con especial preferencia entre 150 y 500.

5.-

10.-

Como ya se dijo antes, los productos de transformación poseen un peso molar de 500 a 10.000 y un contenido de grupos de NCO y/o NCS de 1 a 10 porcentajes en peso. Con preferencia el peso molar está entre 1000 a 6000 aproximadamente, especialmente preferido entre 1000 a 4500. El contenido de grupos de NCO y/o NCS es preferentemente de 2 a 8 porcentajes en peso, con especial preferencia de unos 3 a 6 porcentajes en peso. Bajo porcentaje en peso se entiende en el sentido de esta definición el porcentaje del peso de los grupos de NCO y/o NCS de la cantidad total de los productos de transformación.

15.-

20.-

En condiciones de aplicación, la masa de aplicación debe tener una viscosidad de 60 Pas máximo. Con preferencia la viscosidad queda por debajo de unos 20 Pas, pero mejor aún por debajo de 10 Pas aproximadamente. Como viscosidad bajo condiciones de aplicación se entiende aquella viscosidad que presenta la masa de aplicación en la cubeta de la máquina de aplicación.

25.-

La temperatura de elaboración se elige de forma que la viscosidad de la masa permita la cantidad de aplicación deseada con el ajuste correspondiente del mecanismo

30.-

- de aplicación, sin que la lámina a recubrir sufra daños a causa de la temperatura empleada, ni resulte perjudicada su calidad ni su medida. Por ello la temperatura de la masa de recubrimiento no debe superar los 140° C, preferentemente los 120° C y con especial preferencia los 100° C. Bajo temperatura se entiende en este sentido la temperatura de la masa de aplicación en la cubeta de la máquina de aplicación.
- 5.- Otra demanda esencial del procedimiento según la invención consiste en que la temperatura de la masa de recubrimiento no debe ser tan inferior a la temperatura del aire circundante, que se condensen tales cantidades de humedad del aire en la masa de recubrimiento, que se encuentra en la cubeta de la máquina de aplicación, que el potlife de la masa de recubrimiento en la cubeta descienda por debajo del valor necesario para la realización del procedimiento.
- 10.- Si la temperatura de la masa de recubrimiento es demasiado baja, puede condensarse la humedad del aire circundante a causa de la caída de la temperatura sobre la superficie de la masa de recubrimiento, y como la masa de recubrimiento se suele remover por regla general en la cubeta de la máquina de aplicación, se introduce humedad en la masa de recubrimiento en medida cada vez mayor. La humedad provoca una reticulación inicial de los productos de transformación contenidos en la masa de recubrimiento, con lo que se reduce considerablemente el potlife de la masa de recubrimiento.
- 15.- A consecuencia con el paso del tiempo la reticulación llega a ser tan fuerte, que resulta imposible la realización ulterior del procedimiento de recubrimiento. Si en cambio según el procedimiento de la presente invención la temperatura de la masa de recubrimiento se mantiene lo suficientemente alta, se evita la condensación de la humedad del aire, resul-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

tando extraordinariamente sorprendente que al cumplir esta demanda el potlife de la masa de recubrimiento no resulta perjudicado y se mantiene igualmente alto. La temperatura mínima adecuada puede ser averiguada por el experto mediante simples ensayos, teniendo en cuenta la humedad del aire existente en cada caso y la temperatura del aire circundante es decir, la temperatura de ambiente. Por regla general es suficiente, que la temperatura de la masa de recubrimiento no descienda por debajo de la temperatura circundante, o en todo caso, que quede a pocos grados C por debajo de la temperatura de ambiente, a fin de evitar una influencia perjudicial sobre el potlife en el sentido antes explicado.

Como ya se dijo antes, no debe añadirse ningún disolvente a la masa de aplicación según el invento. De esta forma se evitan por completo las desventajas descritas anteriormente del empleo de disolventes, porque cumpliendo los parámetros antes definidos se consigue sorprendentemente una aplicación perfecta y una alta resistencia al cisallamiento inicial.

Como sustancias técnicas de adhesión auxiliares y/o adicionales la mezcla de aplicación según la invención puede contener por ejemplo unos aceleradores de la reacción como aminas terciarias, compuestos organometálicos como el dibutilestaño dileurato, productos de deslizamiento, colorantes, pigmentos o sustancias de relleno, resinas termoplásticas o plastificantes.

Los productos de transformación utilizados conforme al invento deben poseer una capacidad de reacción de unas 5 horas máximo. Preferentemente la capacidad de reacción es de 1 hora máximo, con especial preferencia de unos 30 -

minutos. En principio puede y debe indicarse aún mayor que antes la capacidad de reacción, a fin de que la reacción se realice lo más rápidamente posible después de la aplicación, y por esta razón resultan especialmente convenientes unas capacidades de reacción de unos 15 minutos máximo o incluso de 10 minutos. Esta capacidad de reacción se averigua del siguiente modo:

- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-
- 500 g del adhesivo empleado se introducen en una lata de 110 mm de diámetro protegida contra la entrada del aire y de la humedad, y se agitan a 60° C aproximadamente con una velocidad de 300 r.p.m. El agitador posee 4 alas con una corona exterior de 45mm de diámetro. El extremo del agitador se encuentra a 1 cm de distancia del fondo de la lata. A continuación se añade el libre adhesivo contenido en la lata, 1 mol de agua por equivalente de los grupos de NCO y/o NCS contenidos en él, y se mide el tiempo hasta el comienzo de la gelificación, que se reconoce, porque la masa empieza a subir en el árbol agitador. Cuanto más reducido es el tiempo hasta el comienzo de este efecto, tanto más capaz de reaccionar es la resina. (La protección contra la entrada de la humedad se consigue cubriendo aún una hoja de aluminio; por la cual pasa el árbol agitador). Si se trabaja del mismo modo pero sin la adición de agua, se observa después de 13 horas de agitación un aumento de la viscosidad de por ejemplo solo 0,77 Pas a 1;36 Pas. Hasta ahora no se había considerado posible, que los adhesivos con una reactividad tan alta frente al agua, es decir, frente a la humedad del aire en estado libre de disolventes, pudieran exponerse a la humedad del aire y elaborarse en una máquina de aplicación normal por el espacio de solo 1 hora, y menos aún por espacios superiores a 5 o más horas.

sin que se produjera la gelificación, y que por otra parte — se iniciara tan rápidamente el proceso de endurecimiento después de la aplicación sobre la lámina a recubrir, que el procedimiento según la invención pudiera realizarse de forma — simple y técnicamente perfecta.

51.-

Bajo potlife se entiende en el sentido del presente invento el tiempo durante el cual la masa de aplicación — en la cubeta de la máquina de aplicación queda en las condiciones allí existentes tan estable en viscosidad, que se puede garantizar una elaboración perfecta. Para una elaboración sin interrupciones debe preverse en las máquinas usuales hasta ahora, que poseen un depósito de reserva abierto y temperado para la masa de aplicación, un potlife de unas 5 horas mínimo, resultando posible una elaboración sin interrupciones en un servicio de 8 horas o un servicio por turnos.

10.-

15.-

Cumpliendo las medidas antes definidas es posible una segura realización del recubrimiento en el trabajo de — ocho horas por día o en el servicio continuo por turnos y — las láminas se unen inmediatamente después del recubrimiento tan fuertemente, que no se observa ninguna formación de burbujas o dobleces por dislocación de las láminas en sentido — contrario, ni siquiera cuando la velocidad de la máquina es alta, ni tampoco se producen desplazamientos de las láminas al enrollarlas, proceso este que se llama "telescopiar".

20.-

25.-

Una ventaja no previsible del procedimiento según la invención consiste en que a pesar de la aplicación sin — disolvente se consigue un recubrimiento perfecto y regular, incluso en cantidades alrededor de  $0,5 \text{ g/m}^2$ . También es sorprendente que incluso en aplicaciones tan reducidas y empleando películas claras, se consigan laminados perfectamente libres de burbujas y altamente transparentes, tanto al recubrir

30.-

con rodillos de recubrimiento calientes (50 a 100° C) como con rodillos fríos (20° C). Así desaparecen en poco tiempo por completo los defectos de transparencia, que se producen por ejemplo a altas velocidades de elaboración aún con los sistemas de adhesivos conocidos. Por esta razón es posible conseguir en comparación con los procedimientos conocidos, la misma transparencia con cantidades de aplicación más pequeñas o una mejor transparencia con la misma aplicación. La posibilidad de conseguir cantidades de aplicación tan reducidas y una transparencia tan alta de los complejos de láminas claros por la aplicación del adhesivo sin disolvente, resulta especialmente sorprendente, cuando uno se da cuenta de que la cantidad aplicada debe cubrir todas las desigualdades de las láminas a unir (profundidades de rugosidad, ondulaciones), pudiéndose obtener una unión sin intersticios.

El posible relleno completo de todas las desigualdades se consiguió según el estado de la técnica mediante la aplicación de una solución diluida en una cantidad relativamente grande, a fin de dejar la fina película deseada después de la evaporación de todo el disolvente. Cuanto más fina la aplicación de adhesivo deseada, tanto más diluida se empleaba la solución, para conseguir aún una aplicación en húmedo lo suficientemente alta y regular.

El procedimiento según la invención puede realizarse en los tipos de máquinas más diversas, por ejemplo en estampadoras, recubridoras, máquinas-hotmelt, siendo el único requisito un equipo de aplicación calentable adecuado para la aplicación fina a la velocidad de máquina exigida.

El adhesivo puede aplicarse con rodillos lisos o reticulados, en marcha simultánea o marcha contraria o también con cuchillos dosificadoras indicadas. Las diferentes velocidades periféricas de los rodillos de aplicación o las velocidades relativas de los rodillos del equipo de aplicación entre ellos o entre el rodillo de aplicación y la tira de lámina a recubrir pueden ser ventajosas para conseguir unas aplicaciones óptimas, lo que conoce el experto como estado de la técnica, pero no son absolutamente necesarias. Al ser posible una buena y regular aplicación pueda llevarse a cabo el recubrimiento inmediatamente detrás del equipo de aplicación. No es necesaria la interconexión de zonas de evaporación, de canales -IR, de secado por aire caliente o de calentamiento o de otras instalaciones, aún siendo altas las velocidades de la máquina (por ejemplo más de 100 m/seg.).

Una característica especial del procedimiento según la invención consiste en que a pesar de la baja viscosidad — con la temperatura de aplicación, existe la eficiente combinación entre las láminas nada más salir del mecanismo de recubrimiento. Solamente así puede evitarse la dislocación de las láminas entre ellas, la formación de dobleces, la formación de burbujas, el telescopiado, etc. y enrollarse la lámina combinada perfectamente en un rollo.

Para esta característica resulta importante que el adhesivo le da al complejo de láminas en la cantidad de aplicación deseada, gran resistencia al cizallamiento (por ejemplo más de 200 g/cm<sup>2</sup>). La resistencia al cizallamiento se mide como sigue:

Una muestra pegada se somete a la tracción, atacando la fuerza por un lado en la lámina individual superior y en el otro lado en la lámina individual inferior, a fin de —

que se produzca un cisallamiento horizontal. La fuerza medida se divide entre la superficie y da, con la misma cantidad de aplicación, la "fuerza de cisallamiento" específica del sistema en  $g/cm^2$ .

- 5.- También forma parte de lo esencial del invento que los laminados fabricados conforme al mismo, fragüen con tanta rapidez como los fabricados según los procedimientos conocidos hasta ahora, es decir, que consigan por reticulación química la deseada resistencia de las combinaciones a los esfuerzos mecánicos, químicos (por materiales de relleno agresivos) y térmicos (cocción, esterilización, sellado en caliente). Esto significa en la práctica, que los altos valores de adherencia deseados deben haberse alcanzado después de unas horas hasta días, pudiéndose poder someter las combinaciones a la cocción y a la esterilización después de 6 hasta 12 días.
- 10.-
- 15.-
- A pesar del cumplimiento del requisito arriba indicado se consideró sorprendente que, cumpliendo los parámetros del procedimiento según la invención, la masa de recubrimiento quedara estable, es decir, que conservara el suficiente pot-life. Se encontró por ejemplo que con los efectos de una temperatura de 90°C durante varios días, la masa de recubrimiento sí mostró un aumento de la viscosidad, pero que fue tan poco importante, que no perjudicó la elaborabilidad del material envejecido. Incluso unas muestras sometidas a la influencia de la humedad del aire durante más de 8 horas a 90°C y bajo constante agitación por los rodillos de aplicación en la cubeta abierta de la máquina de recubrimiento, pudieron elaborarse nuevamente en la máquina, sin pérdida de sus características, después de un almacenamiento intermedio de 8 días en un recipiente cerrado.
- 20.-
- 25.-
- 30.-

- 5.- Este hecho resulta tanto más sorprendente porque de la práctica de los productos de isocianatos que contienen disolvente se sabe, que el potlife es, según las experiencias - obtenidas hasta ahora, tanto más largo, cuanto más diluida - está la solución, debiéndose esperar una estabilidad especialmente reducida para los productos sin disolvente. A consecuencia se demanda en la patente de USA 3.840.419, que el adhesivo se transporte prácticamente por completo al pasar de un rodillo de dosificación al otro o del rodillo de dosificación a la lámina a recubrir, a fin de que no pueda producirse ningún endurecimiento en un rodillo. Conforme a la patente inglesa - 1. 158.740 debe evitarse la gelificación y el endurecimiento prematuro del material, mezclando los restos del adhesivo inmediatamente con material fresco a través de unas fuerzas de cizallamiento definidas. En los adhesivos que contengan disolvente según el estado de la técnica se recomienda por ejemplo con frecuencia, que las mezclas de adhesivos no gastadas durante el día de trabajo, se diluyan mucho más a fin de evitar la gelificación durante la noche.
- 10.-
- 15.-
- 20.- Este efecto sorprendente y favorable del procedimiento según la invención quizá pueda explicarse, el porque en la aplicación de adhesivos, que contengan disolventes, siempre se produce una evaporación del disolvente, sobre todo en las rodillas. El enfriamiento de la superficie producido por el frío de la evaporación favorece la absorción de humedad del aire, especialmente cuando se alcanza su punto de condensación. Así ya puede demostrarse un contenido de agua de 1 a 1,5%, según la humedad del aire, en un adhesivo con disolvente, que ha permanecido durante 3 horas en la máquina con el mecanismo de aplicación en marcha, mientras que un producto sin disolvente
- 25.-
- 30.-

no habrá absorbido notables cantidades de agua. El modo de comportamiento del adhesivo sin disolvente favorecido por la falta de frío de evaporación encuentra aún mayor ayuda en el calentamiento porque entonces la diferencia de temperatura con respecto al punto de condensación del aire es aún mayor.

5.-

Con una estabilidad tan buena de la masa de aplicación en la máquina de recubrimiento tampoco era de esperar, que la reactividad y la velocidad de endurecimiento del adhesivo fuesen tan altas después de la aplicación sobre la superficie de la lámina, que se cumpliesen las demandas antes

10.-

describas de la práctica. El potlife muy alto con el calor más bien dejaba esperar, que bajo la influencia de la humedad del aire no se produciría ningún endurecimiento o en todo caso un endurecimiento en espacios de tiempo tan largos, que

15.-

no se pudieran aprovechar en la práctica. Aún más se esperaba que la viscosidad relativamente baja para el material de aplicación sin disolvente prolongase considerablemente el tiempo hasta el endurecimiento de los complejos de láminas,

20.-

a causa de la necesidad de un mayor número de pasos de reticulación frente a los materiales altamente viscosos, para la consecución del deseado estado duroplástico.

25.-

Los productos de transformación contenidos en la mezcla de adhesivos contienen aún grupos libres de NCO y/o NCS, que pueden reaccionar con compuestos H-ácidos. El experto conoce esta capacidad de reacción. Como compuestos H-ácidos pueden emplearse todos los compuestos que se encuentran por parte a causa de absorción en la superficie de las láminas a unir o que estén contenidos en la superficie. Especial importancia como compuesto H-ácido adquiere el agua para la realización del procedimiento según la invención, que se en-

30.-

5.-  
cuentra tanto en forma de humedad del aire en forma de fina  
capa absorbida en prácticamente todas las superficies de los  
adhesivos según la invención empleados para la reticulación  
en cantidades suficientes. Para la reticulación y consecua-  
ción de una buena adherencia también pueden utilizarse en -  
la superficie de la lámina grupos funcionales como grupos -  
de hidroxilo, hidropéroxido, carboxilo.

10.-  
Los conceptos "sin disolvente" y "aplicación li-  
bre de disolvente" significan que no se hayan añadido disol-  
ventes ni otras sustancias poco moleculares a la masa de --  
aplicación para bajar la viscosidad, que se evaporen a la -  
temperatura de elaboración y tengan de este modo una "fun-  
ción de transporte". Por la distribución del peso molecular  
de las sustancias polímeras y por la absorción de gases, hu-  
medad y otras sustancias del ambiente, contiene cada sustan-  
15.-  
cia empleada técnicamente un cuerpo sólido de coacción, un -  
poco inferior al 100% que se pudiera esperar en teoría.

20.-  
Conforme al procedimiento de este invento pueden  
unirse aquellas láminas, que se mencionan en la introducción  
de esta memoria, y que también se pegan según el estado de  
la técnica utilizando para ello adhesivos de recubrimiento  
reticulados a través de grupos de isocianatos.

25.-  
Por medio de los dibujos adjuntos se explica el in-  
vento con más detalle. En las figuras las mismas piezas es-  
tán provistas de las mismas referencias.

30.-  
La fig. 1 es una representación esquemática de --  
una máquina de recubrimiento usual, que sin embargo puede -  
emplearse según el procedimiento de esta invención, en cuyo  
caso no se utiliza el canal de secado. El rodillo, del cual  
se desenrolla una de las láminas a recubrir, recibe el núm

re 1. En la cubeta 4 se encuentra el adhesivo de recubrimien-  
to, es decir, la masa de recubrimiento según la invención.  
A través del rodillo sumergible 5 y el rodillo de aplicación  
6 esta masa se aplica unilateralmente sobre la tira de lámi-  
na que sale del rodillo 1, apretando el rodillo de presión 7  
5.- la lámina contra el rodillo de aplicación 6. Según el proce-  
dimiento de la invención no se utilizan las toberas de aire  
9 del canal de secado 8, que existen en la máquina, solamen-  
te se mencionarán en el ejemplo de comparación descrito a --  
continuación, para el cual se emplea el procedimiento según  
10.- el estado de la técnica. Para ello se conduce aire por el ca-  
nal de secado a través de la entrada de aire 10 y la salida  
de aire 11. La segunda lámina, que ha de unirse con la prima-  
ra, se desenrolla del rodillo 2 y se conduce a través de ro-  
dillos de inversión 3 al mecanismo de presión 7, donde ambas  
15.- láminas son apretadas la una contra la otra por medio de --  
unos rodillos. La combinación de láminas, las láminas recubier-  
tas, se enrolla en el rodillo 12.

La fig. 2 es una representación esquemática de una  
simple máquina para la realización del procedimiento según --  
20.- la invención, que no contiene ningún canal de secado, puesto  
que éste no es necesario para el procedimiento según la in-  
vención. En el así llamado procedimiento-hotmalt se emplean  
unas máquinas similares. Las láminas a unir se desenrollan --  
también aquí de los rodillos 1 y 2. Una de las láminas se --  
25.- vuelve a recubrir, después de haber sido conducida a través  
de los rodillos de inversión 3 entre el rodillo de aplica-  
ción 6 y el rodillo de apriste 7. El rodillo de aplicación 6  
aplica la masa de la cubeta 4 sobre un lado de la tira de la  
lámina. Entre los rodillos de apriste 7 y 13 se unen las dos  
30.- láminas, para enrollarlas después en el rodillo 12.

La fig. 3 representa una instalación de recubrimiento, como las que se emplean preferentemente para los trabajos con masas de recubrimiento del tipo "hot-melt".

El medio de aplicación se encuentra en la cubeta

5.-

10. El rodillo de acero 4 no rotatorio, que se puede calentar, presiona contra el rodillo de goma 5, determinándose - por la fuerza de la presión la cantidad de adhesivo, que llega a través de la hendidura con la rotación del rodillo 5. -

10.-

Este adhesivo, que se encuentra en la superficie del rodillo 5, lo recibe el rodillo 6 (rodillo de acero, también calentable), que gira con mayor velocidad, por contacto con el rodillo 5, y lo aplica sobre la tira de la lámina apretada por el rodillo de goma 7. Es conveniente que la velocidad periférica de los rodillos 6 y 7 se mantenga uniforme.

15.-

Desde el rodillo 2 se conduce la tira a través del rodillo de inversión 3 al mecanismo de recubrimiento, a fin de poder realizar entre los rodillos 7 y 8 una unión de la película cubierta de adhesivo con la tira que llega. A continuación se lleva a cabo el enrollado en el mecanismo de enrollado 9. El adhesivo se endurece en el rodillo en el transcurso de pocos días.

20.-

Fabricación de aglutinantes apropiados para el procedimiento según la invención.

Aglutinante A:

25.-

A 250 porcentajes de peso de un polipropilénétergli col con un peso molecular medio de unos 2.000, se añadieron - agitando en una caldera de reacción 62,5 porcentajes de peso de difenilmetanhidrocianato (MDI), y la mezcla se calentó a 90° C, hasta alcanzar una viscosidad de 1,5 pas, medida a 80° C en un viscosímetro de placa y cono. El contenido de NCO del

30.-

producto de transformación es de 3,5 porcentajes en peso. -  
Estos valores se consiguieron después de una reacción de --  
unas seis horas de duración. El cuerpo sólido medido después  
de 1 hora a 150° C como residuo de cocción, era de más de  
99 porcentajes en peso. La velocidad de reacción medida en  
la forma antes descrita, era de 8 minutos aproximadamente.

5.-

**Aglutinante B:**

De 1500 g de poliglicol con un peso molecular de  
1500, se obtuvieron en la forma antes descrita 348 g de to-  
luilendisocianato (TDI), cuyo contenido de NCO es de 4,28  
porcentajes en peso. La viscosidad medida a 100° C es de 0,41  
pas, la velocidad de reacción de 6 minutos aproximadamente.

10.-

**Aglutinante E:**

350 g de un poliéster de ácido adipínico y glicol  
de etileno con un contenido de hidroxilo de aproximadamente  
1,8 porcentajes en peso, 84,6 g de difenilmetandisocianato  
(MDI) y 4,7 g de TDI, se transforman como antes descrito has-  
ta una viscosidad de 4,5 pas, medida a 100° C. Contenido de  
NCO: 2,39 porcentajes en peso. Velocidad de reacción: 6 minu-  
tos aproximadamente.

15.-

**Aglutinante D:**

2000 g de glicol de polipropileno con un peso mo-  
lecular de unos 2000, 425 g de MDI y 76,3 de un producto de  
transformación de 3 mol de hexametildisocianato y 1 mol  
de agua se transforma en la forma antes descrita hasta una  
viscosidad de 1,7 pas medida a 100° C. Contenido de NCO: -  
4,95 porcentajes en peso. Velocidad de reacción: Aproximada-  
mente 10,2 minutos.

20.-

25.-

**Ejemplo 1**

El aglutinante arriba descrito se introdujo en la  
cubeta de reserva 4 de la máquina de recubrimiento de cons-

30.-

trucción normal representada en la figura 1, y se calentó a 120° C. A la vez se precalentó el rodillo de aplicación 6 a una temperatura de 100° C. Alcanzadas las temperaturas indicadas, se recubrió una lámina de poliéster de 12,5  $\mu$  de espesor con la mezcla de aplicación, impulsándose el rodillo de aplicación en marcha sincrónica. La así recubierta lámina se condujo a continuación a través del canal de secado 8, que no fue calentado ni alimentado con aire fresco, ya que esto no resulta necesario en el procedimiento - según la invención. Detrás del canal de secado se pegó entre el rodillo de presión 7 y un rodillo fijo una lámina de polietileno de 50  $\mu$  de espesor, cuyo lado a pegar se había sometido antes a un tratamiento de corona.

La temperatura del rodillo de presión era de 40° C. Después del enrollado tiene lugar un endurecimiento ulterior durante el almacenamiento. Los valores indicados a continuación para la adhesión de la unión y los residuos de disolvente, se midieron después de 5 días.

Tabla 1

20.-	Peso de aplicación	1,2/m <sup>2</sup>
	Velocidad de marcha	100 m/min
	Adhesión de la unión	400 g/20 mm
	Residuo de disolvente	0 mg/m <sup>2</sup>

La adhesión de la unión se midió de la siguiente forma: Una tira de 20 mm de ancho de la unión de láminas - realizada se sujeta en una máquina de rotura bajo un ángulo de hélice inversa de 2 x 90°, después se separan las tiras de láminas unidas con una velocidad de avance de 50 mm/min y se mide la fuerza necesaria para la separación, que se indica en g/20 mm.

El residuo de disolvente se averigua como sigue:

De la caps del centro de la lámina combinada pegada y enrollada se toma una muestra, que se calienta durante una hora hasta 120° C máximo en un recipiente impermeable al gas, - para que no se produzcan productos de craqueo de la lámina pegada. Del recipiente se toma de la zona de gas una muestra del mismo, que se analiza gascromatográficamente.

5.-

Ejemplo comparativo 1

En la misma máquina pegadora utilizada conforme - al ejemplo 1 se fabricó con un adhesivo de recubrimiento - normal con disolvente, que se había preparado de un producto de esterificación de ácido itálico, ácido adipínico y glicol de etileno y como segunda componente de un trisocianato (fabricado de 1 mol de trimetilolpropano y 3 mol de tlnj londiisocianato), que poseía disolvente acetato etílico y un contenido de cuerpo sólido de 35 porcentajes en peso, una - combinación de láminas de las mismas láminas que se emplearon en el ejemplo 1. Las condiciones de marcha se elegieron iguales a excepción del calentamiento del rodillo de aplicación y de la cubeta y de la conexión del canal de secado, - En el canal de secado se sopló aire caliente de 80° C sobre la lámina recubierta.

10.-

15.-

20.-

Tabla 2

	Peso de aplicación (húmedo)	4,6 g/m <sup>2</sup>
	Peso de aplicación (seco)	1,6 g/m <sup>2</sup>
	Velocidad de marcha	100 m/min
25.-	Adhesión de la unión	400 g/20 mm
	Residuo de disolvente	40 mg/m <sup>2</sup>
	Cantidad de aire de salida	3.600 m <sup>3</sup> /h
	Consumo de energía para el calentamiento del aire	
30.-	aproximadamente	65.000 Kcal/h

La cantidad restante del adhesivo se enturbiaba - después de -1- día, se gelificaba después de -2- días.

Ejemplo 2

5.- En una máquina sin canal de secado (comparese Fig. 2), que principalmente estaba compuesta de un mecanismo de aplicación de accionamiento directo con tres rodillos sobre puestos, dos mecanismos de desenrollado y un mecanismo de - enrollado, se fabricó un laminado de una lámina de polidéster de 12,5  $\mu$  de espesor y una lámina de aluminio de 9  $\mu$  de espesor, recubriendo la lámina de polidéster con el adhesivo sin disolvente calentado a 90° C y uniéndolo entre los rodillos 7 y 14 con la lámina de aluminio. Después de un reposo de cinco días se midieron la adherencia de la unión y el residuo de disolvente.

15.-

Tabla 3

Peso de aplicación	1,5 g/m <sup>2</sup>
Velocidad de marcha	100 m/min
Adherión de la unión	420 g/20 mm
Residuo de disolvente	0 mg/m <sup>2</sup>

20.-

La masa de aplicación utilizada según el invento tiene un punto de inflamación superior a los 150° C, mientras que la masa de aplicación utilizada conforme al ejemplo 1 posee un punto de inflamación inferior a - 4° C. Para el empleo de la masa de aplicación según el estado de la técnica, deben utilizarse por lo tanto unas instalaciones protegidas contra las explosiones, lo que no es necesario en el procedimiento según la invención.

25.-

Ejemplo 3

30.-

En una máquina sin canal de secado (Fig. 3), que se componía principalmente de un mecanismo combinado de re-

5.- cubrimiento y pegado de accionamiento directo con cinco rodillos, dos mecanismos de desenrollado y uno de enrollado, se fabricó un laminado de una lámina de poliamida de 30  $\mu$  de espesor y una lámina de polietileno de 50  $\mu$  de espesor tratada previamente, recubriendo la lámina de poliamida con el adhesivo B sin disolvente y calentado a 95° C y uniéndola con la lámina de polietileno entre los rodillos 7 y 8. Después de almacenarlo durante 7 días se midió la adherencia de la unión así como el residuo de disolvente.

Tabla 4

10.-	Peso de aplicación	1,3 g/m <sup>2</sup>
	Velocidad de marcha	80 m/min
	Adhesión de la unión	900 g/20 mm (rotura de la película)
	Residuo de disolvente	0 mg/m <sup>2</sup>

Ejemplo 4

15.- En una máquina según la figura 3 se recubrió una lámina de aluminio de 10  $\mu$  de espesor con el adhesivo A sin disolvente y se pegó contra un papel de 80 g/m<sup>2</sup>, Temperatura del material en la cubeta y de los rodillos 4 y 6: aprox. 100° C.

Tabla 5

20.-	Peso de aplicación	1,2 g/m <sup>2</sup>
	Velocidad de marcha	300 m/min
	Adhesión de la unión	no separable, desdoblamiento del papel 0 mg/m <sup>2</sup>
25.-	Residuo de disolvente	0 mg/m <sup>2</sup>

Ejemplo 5

30.- En una máquina según la figura 3 se recubrió una lámina de aluminio de 12  $\mu$  de espesor con el adhesivo B sin disolvente y se pegó contra un polietileno de 50  $\mu$  de espesor seme-

tido previamente al tratamiento de corona. Temperatura en la cubeta y de los rodillos: aproximadamente 75<sup>o</sup> C.

Tabla 6

5.-	Peso de aplicación	2,0 g/m <sup>2</sup>
	Velocidad de marcha	100 m/min
	Adhesión de la unión	430 g/cm
	Residuo de disolvente	0 mg/m <sup>2</sup>

Ejemplo 6

10.- En una máquina de ensayo con un mecanismo de aplicación según la figura 2, se recubrió una lámina de polipropileno orientada sometida previamente al tratamiento de corona, con el adhesivo C sin disolvente y se pegó con una lámina de polietileno de 30  $\mu$  de espesor sometida previamente al tratamiento de corona, entre el par de rodillos 7 y 13.  
15.- Temperatura en la cubeta y del rodillo 6: aproximadamente - 120<sup>o</sup> C.

Tabla 7

20.-	Peso de aplicación	1,4 g/m <sup>2</sup>
	Velocidad de marcha	14 m/min
	Adhesión de la unión	350 g/2 cm, con rotura de película
	Residuo de disolvente	0 mg/m <sup>2</sup>

Ejemplo 7

25.- Disposición de ensayo como el ejemplo 6, pero utilizando el adhesivo B y en vez de la lámina orientada de polipropileno una película orientada de polipropileno. Temperatura en la cubeta y del rodillo 6: aproximadamente 95<sup>o</sup> C.

Tabla 8

30.-	Peso de aplicación	1,4 g/m <sup>2</sup>
	Velocidad de marcha	14 m/min

Adhesión de la unión	700 g/2cm, rotura de película
Residuo de disolvente	0 mg/m <sup>2</sup>

Ejemplo 8

5.-

Disposición de ensayo en el ejemplo 6, pero en lugar de la película orientada de polipropileno se utilizó un polipropileno recubierto por ambos lados de PVDC y estirado biaxialmente de 30/μ de espesor, empleándose en adhesivo D.

Temperatura en la cubeta y del rodillo 6: aproximadamente de 80° C.

10.-

Tabla 9

Peso de aplicación	1,4 g/m <sup>2</sup>
Velocidad de marcha	14 m/min
Adhesión de la unión	400 g/cm, rotura de película
Residuo de disolvente	0 mg/m <sup>2</sup>

15.-

Ejemplo 9

Disposición de ensayo como en el ejemplo 6, pero en lugar de la película orientada de polipropileno se recubrió una hoja unilateralmente nitro-celulósica (34 g/m<sup>2</sup> de peso superficial) por el lado no pintado de la hoja celulósica con el adhesivo C sin disolvente, pegándola contra un polietileno de 50/μ de espesor. Temperatura en la cubeta y del rodillo 6: aproximadamente de 120° C.

20.-

Tabla 10

Peso de aplicación	15 g/m <sup>2</sup>
Velocidad de marcha	14 m/min
Adhesión de la unión	500-700 g/2 cm
Residuo de disolvente	aprox. 1 mg/m <sup>2</sup> - (de la pintura - de la hoja celulósica)

25.-

30.-

La presente solicitud que corresponde a la depositada en Austria bajo el n° 12 A 8807/74 de fecha 4 de noviembre de 1.974, se acoge a los beneficios del Artº 51 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial.

NOTA

Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español, el contenido de las siguientes:

" REIVINDICACIONES "

5.-  
10.-  
15.-  
20.-  
25.-  
30.-

1.- Procedimiento para la unión de láminas, por recubrimiento mecánico a una velocidad de preferentemente más de 50 m/min por uno o por ambos lados de las láminas a unir, con unos productos de transformación de hidrofunciang los poliésteres y/o poliésteres, que contengan grupos libres de NCO y/o NCS, y en su caso policiminas, aminocahholes o poliols con poliso (tio) cianatos, pudiendo reaccionar los productos de transformación con compuestos H-dóidos en su caso en mezcla con sustancias técnicas de adhesión auxiliares y/o adicionales, y consiguiente pegado de las láminas caracterizado porque los productos de transformación presentan un peso molecular medio de 500 a 10.000 y un contenido de grupos de NCO y/o NCS de 1 a 10 porcentajes en peso, a la masa de aplicación no se le añade ningún disolvente, la masa de aplicación tiene en condiciones de aplicación una viscosidad de 60 Pas máximo, y porque la temperatura de la masa de aplicación no debe superar los 140º C, ni tampoco debe ser tan inferior a la temperatura del aire circundante en la capa superficial, que se enfría especialmente a causa de la poca conductibilidad térmica de la masa que se puedan condensar tales cantidades de humedad del aire en la masa de aplicación que se encuentra en la cubeta de la máquina de aplicación, que el potlife de la masa de aplicación en la

oubeta deacienda por debajo del valor necesario para la realización del procedimiento.

5.- 2.- Procedimiento para la unión de láminas, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la aplicación de recubrimiento es de 0,1 a 10 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 0,5 a 5 g/m<sup>2</sup>.

10.- 3.- Procedimiento para la unión de láminas, según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque los poliésteres y/o poliósteres utilizados para la fabricación de los productos de transformación presentan un peso molecular de 300 a 4000, preferentemente de 400 a 2000.

15.- 4.- Procedimiento para la unión de láminas, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los productos de transformación contienen polioles en una cantidad no superior a aproximadamente 30 porcentajes en peso, preferentemente no superior a 20 porcentajes en peso.

20.- 5.- Procedimiento para la unión de láminas, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los poliiso (tio) cianatos empleados para la fabricación de los productos de transformación poseen un peso molecular entre 100 y 1.500, preferentemente entre 150 y 500.

6.- PROCEDIMIENTO PARA LA UNIÓN DE LÁMINAS.-

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de TREINTA Y UNA hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras y dibujos que la ilustren.

Madrid, 3 de noviembre de 1975

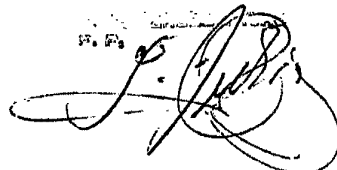


Fig.1

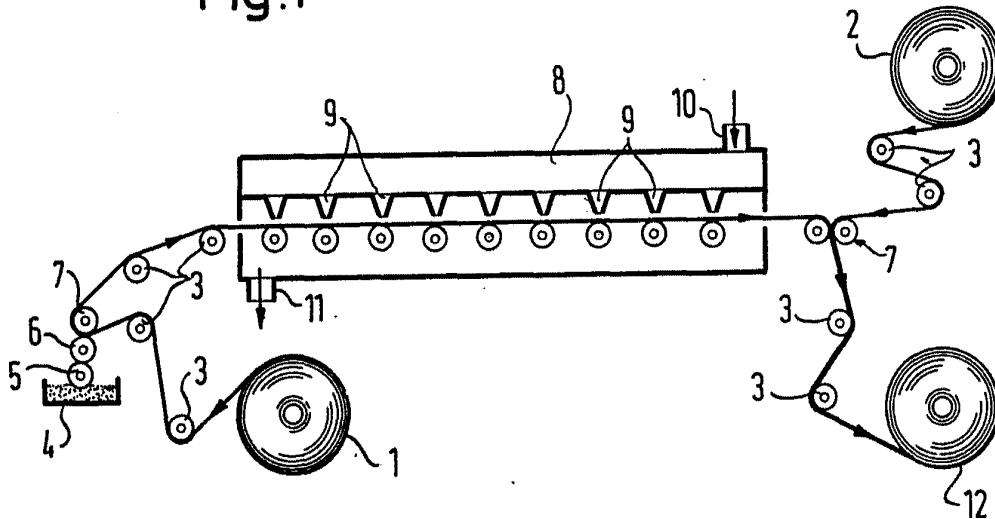
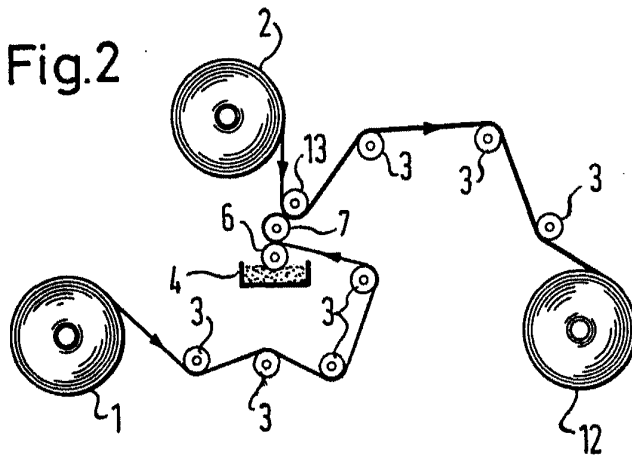


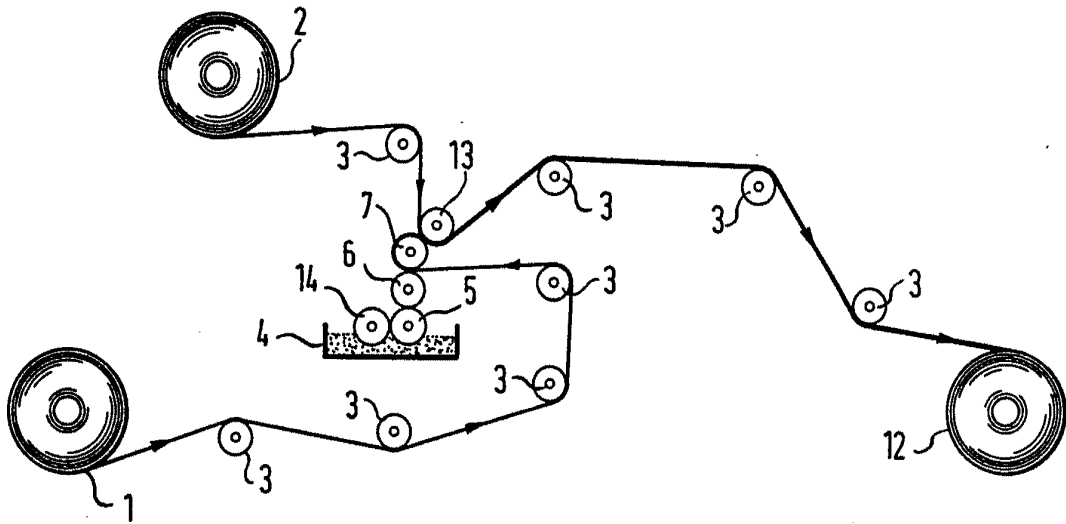
Fig.2



Madrid, 3 de Noviembre 1.975

Escala Variable

Fig. 3



Madrid, 3 de Noviembre 1.975