FORMULACIONES DE CEMENTO SOLVENTE

REFERENCIA CRUZADA CON SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud Provisional estadounidense Nr. 62/291,751, presentada el 5 de febrero de 2016, cuyo contenido completo se incorpora aquí como referencia.

CAMPO TÉCNICO

[0002] La presente revelación pertenece al campo de los adhesivos como, por ejemplo, para aplicaciones en unión de tuberías.

ANTECEDENTES

[0003] Durante muchos años se han utilizado adhesivos que contienen solventes para unir objetos hechos de materiales termoplásticos, como PVC (cloruro de polivinilo), CPVC (cloruro de polivinilo clorado) y ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno). Durante el uso, uno o más de los solventes orgánicos presentes disuelve parcialmente o, como mínimo, ablanda las superficies a unir, logrando así una adhesión íntima entre estas superficies cuando el solvente orgánico se evapora. Normalmente, se disuelve en el solvente una cantidad pequeña de resina termoplástica, la misma o similar al termoplástico a unir, produciendo así lo que se llama “cemento solvente”.

[0004] Se han utilizado varios solventes orgánicos para preparar adhesivos base solvente. Los ejemplos incluyen cetonas, éteres, ésteres, amidas, carbonatos, sulfóxidos orgánicos, sulfonas orgánicas y sulfuros orgánicos. Son comunes las mezclas de solventes diferentes. Véanse, por ejemplo, los siguientes documentos de patentes cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia: Patente estadounidense 2006/0030689, Patente estadounidense Nr. 6.372.821, Patente estadounidense Nr. 6.087.421, Patente estadounidense Nr. 5.495.040, Patente estadounidense Nr. 5.470.894, Patente estadounidense Nr. 5.422.388, Patente estadounidense Nr. 5.416.142, Patente estadounidense Nr. 5.376.717 y Patente estadounidense Nr. 5.252.634.

[0005] Las normas ambientales y de salud modernas recomiendan o requieren que se minimice y si es posible, se elimine el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs,

por sus siglas en inglés) en los productos para el consumidor. El tetrahidrofurano (THF) representa un VOC común en los productos para adhesivo, incluso cementos solventes, en el que dicho compuesto funciona disolviendo los termoplásticos y aumentando la viscosidad de la formulación para adhesivo. En vista del estado del THF como un compuesto orgánico volátil, se ha intentado previamente reducir o excluir el THF de las formulaciones para adhesivo, incluso en cementos solventes. Sin embargo, aún existe la necesidad de formulaciones para adhesivo en las que se reduzca o se elimine completamente la concentración de THF con respecto a los adhesivos tradicionales, en tanto conserven las características como viscosidad, necesarias para el uso eficaz en aplicaciones para unión de tuberías con resistencia regular, media y alta.

SÍNTESIS

[0006] Se proveen formulaciones para cemento solvente que comprenden: 0-19 % de tetrahidrofurano; 21-49 % de ciclohexanona; 7-21 % de metil etil cetona; 21-36 % de acetona; 8-15 % de resina termoplástica; 0,5-5 % de sílice; y, 0,01-0,4 % de un espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente, donde el valor porcentual de todos los componentes nombrados no excede 100.

[0007] También se revelan formulaciones para cemento solvente que comprenden 20-31 % de tetrahidrofurano; 21-29 % de ciclohexanona; 0-14 % de metil etil cetona; 21-35 % de acetona; 10-17 % de resina termoplástica; 1-4 % de sílice; y, 0,01-0,05 % de un espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente, donde el valor porcentual de todos los componentes nombrados no excede 100.

[0008] La presente revelación también provee métodos también provee métodos para adherir un primer componente plástico a un segundo componente plástico, el método comprende aplicar un cemento solvente sobre una superficie del primer componente plástico, y, hacer contactar la superficie del primer componente plástico con una superficie del segundo componente plástico, estando el cemento solvente formado a partir de la formulación de cemento solvente de acuerdo con las formulaciones descriptas en la presente memoria descriptiva.

[0009] También se describen artículos plásticos que comprenden un primer componente plástico que está adherido a un segundo componente plástico mediante una formulación para cemento solvente de acuerdo con las formulaciones descriptas en la presente memoria descriptiva.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN ILUSTRATIVAS

[0010] Se puede comprender más rápidamente las presentes invenciones refiriéndolas a la siguiente descripción detallada en relación con los ejemplos que la acompañan y forman parte de esta revelación. Debe entenderse que estas invenciones no están limitadas a las formulaciones, métodos, artículos o parámetros específicos descriptos y/o ilustrados en el documento presente, y que la terminología utilizada aquí tiene la finalidad de describir las formas de realización particulares a manera de ejemplo solamente y no son limitativas de las invenciones reivindicadas.

[0011] Las revelaciones completas de cada patente, solicitud de patente y publicación citada o descripta en este documento se incorporan aquí como referencia.

[0012] Tal como se utilizó anteriormente y en toda la revelación, se debe comprender que los siguientes términos y abreviaturas -a menos que se indique lo contrario- tienen los siguientes significados.

[0013] En la presente descripción, las formas singulares “un”, “una” y “el”, “ella” incluyen la referencia plural, y la referencia a un valor numérico particular incluye, como mínimo, dicho valor particular, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. De esta manera, por ejemplo, una referencia a “un componente” es una referencia a uno o más de dichos reactivos y sus equivalentes conocidos por los expertos en el arte y así sucesivamente. Además, cuando se indica que cierto elemento “puede ser” X, Y o Z, no se pretende que excluya en cualquier circunstancia otras elecciones para el elemento.

[0014] Cuando los valores se expresan como aproximaciones mediante el uso del antecedente “alrededor de”, debe entenderse que el valor particular conforma otra forma de realización. Como se utiliza aquí, “alrededor de X” (donde X es un valor numérico) se refiere, preferentemente a ±10 % del valor citado, incluyendo dicho valor. Por ejemplo, la frase “alrededor de 8” puede referirse a un valor entre 7,2 y 8,8, incluyendo ambos. Este valor

puede incluir “exactamente 8”. Cuando está presente, todos los rangos son inclusivos y combinables. Por ejemplo, cuando se cita un rango entre “1 y 5”, se debe considerar que el rango citado opcionalmente incluye los rangos “1 y 4”, “1 y 3”, “1-2”, “1-2 & 4-5”, “1-3 & 5”, y similares. Además, cuando se proporciona ciertamente una lista de alternativas, dicho listado también puede incluir formas de realización en las que se excluya cualquiera de las alternativas. Por ejemplo, cuando se describe un rango entre “1 y 5”, dicha descripción puede abarcar situaciones en las que se excluya cualquiera de 1, 2, 3, 4, o 5; de esta forma, la referencia a “1 y 5” puede incluir “1 y 3-5, pero no 2”, o simplemente, una situación “en la que no se incluya 2”.

[0015] Aunque el trabajo previo ha intentado resolver la necesidad de formulaciones de adhesivo con bajo contenido de VOC, pocos, si es que algún esfuerzo tuvo resultado en cementos, resultaron en cementos que tuvieran ambas características: un complemento reducido de volátiles y cumpliera los requerimientos para aplicaciones con resistencia regular, media y alta. Los inventores presentes han descubierto que el uso de espesantes asociativos especializados cubre esta necesidad confiriendo el grado de viscosidad requerido y, al mismo tiempo, permitiendo una reducción en la concentración de VOCs como, por ejemplo, tetrahidrofurano. Estas y otras características del material objetivo revelado en el presente documento se describen más detalladamente aquí.

[0016] Se proveen formulaciones de cemento solvente que comprenden: 0-19 % de tetrahidrofurano; 21-49 % de ciclohexanona; 7-21 % de metil etil cetona; 21-36 % de acetona; 8-15 % de resina termoplástica; 0,5-5 % de sílice; y, 0,01-0,4 % de un espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente, donde el valor porcentual de todos los componentes nombrados no excede 100. Dichas formulaciones pueden ser referidas como “tipo A” para poder distinguirlas de otros cementos solvente descriptos aquí.

[0017] Las formulaciones tipo A son ideales para aplicaciones con resistencia regular y media en el contexto de unión de tuberías, de acuerdo con los requerimientos de la ASTM D2564. Por ejemplo, como se describe exhaustivamente más adelante, las formulaciones tipo A cumplen o exceden la viscosidad mínima y los requerimientos de resistencia al esfuerzo cortante de la junta de ASTM D2564.

[0018] Las formulaciones presentes del tipo A incluyen 0-19 % de tetrahidrofurano (THF). En algunas formas de realización, las formulaciones pueden contener 0-17 %, 2-18 %, 5-18 %, 7-17 %, 10-17 %, 13-16 %, 0-5 %, 0-3 %, 0-2 %, no más del 1 %, menos del 1 % de THF, o no contener THF en absoluto. En otros casos, las formulaciones contienen 1 %, alrededor del 2 %, alrededor del 3 %, alrededor del 4 %, alrededor del 5 %, alrededor del 6 %, alrededor del 7 %, alrededor del 8 %, alrededor del 9 %, alrededor del 10 %, alrededor del 11 %, alrededor del 12 %, alrededor del 13 %, alrededor del 14 %, alrededor del 15 %, alrededor del 16 %, alrededor del 17 %, alrededor del 18 %, o alrededor del 19 % de THF.

[0019] Las formulaciones presentes del tipo A también incluyen 21-49 % de ciclohexanona (CYH). Por ejemplo, las formulaciones pueden incluir 22-30 %, 23-28 %, 23-27 %, 24-26 %, 40-48 %, 42-47 %, 43-46 %, 44-46 %, alrededor del 21 %, alrededor del 22 %, alrededor del 23 %, alrededor del 24 %, alrededor del 25 %, alrededor del 26 %, alrededor del 27 %, alrededor del 28 %, alrededor del 29 %, alrededor del 30 %, alrededor del 32 %, alrededor del 34 %, alrededor del 36 %, alrededor del 38 %, alrededor del 40 %, alrededor del 41 %, alrededor del 42 %, alrededor del 43 %, alrededor del 44 %, alrededor del 45 %, alrededor del 46 %, alrededor del 47 %, alrededor del 48 %, o alrededor del 49 % de CYH.

[0020] Las formulaciones del tipo A además contienen 7-21 % de metil etil cetona (MEK). Por ejemplo, las formulaciones pueden incluir 8-19 %, 9-19 %, 10-18 %, 11-17 %, alrededor del 7 %, alrededor del 8 %, alrededor del 9 %, alrededor del 10 %, alrededor del 11 %, alrededor del 12 %, alrededor del 13 %, alrededor del 14 %, alrededor del 15 %, alrededor del 16 %, alrededor del 17 %, alrededor del 18 %, alrededor del 19 %, alrededor del 20 %, o alrededor del 21 % de MEK.

[0021] Las formulaciones del tipo A también incluyen 21-36 % de acetona (ACE). Por ejemplo, las formulaciones pueden incluir 22-35 %, 23-33 %, 23-31 %, 24-31 %, 25-31 %, alrededor del 21 %, alrededor del 22 %, alrededor del 23 %, alrededor del 24 %, alrededor del 25 %, alrededor del 26 %, alrededor del 27 %, alrededor del 28 %, alrededor del 29 %, alrededor del 30 %, alrededor del 31 %, alrededor del 32 %, alrededor del 33 %, alrededor del 34 %, alrededor del 35 %, o alrededor del 36 % de ACE.

[0022] También incluida en las formulaciones del tipo A hay un 8-15 % de resina termoplástica. En formas de realización preferidas, la resina termoplástica es una resina de

cloruro de polivinilo (PVC). Otros ejemplos no limitantes de resina termoplásticas adecuadas incluyen resinas de cloruro de polivinilo clorado (CPVC) y acrilonitrilo butadieno estireno (ABS). Cuando la resina termoplástica es CPVC o ABS, es posible que la resina termoplástica esté incluida en las formulaciones presentes en una cantidad inferior al 8 % o superior al 15 %. De otra forma, las formulaciones pueden incluir 9-14 %, 9-13 %, 10-12 %, 11-12 %, alrededor del 8 %, alrededor del 9 %, alrededor del 10 %, alrededor del 11 %, alrededor del 12 %, alrededor del 13 %, alrededor del 14 %, o alrededor del 15 % de resina termoplástica como, por ejemplo, PVC. Típicamente, se da el caso de que un cemento solvente incluya una resina que es químicamente similar al material termoplástico con los que se fabrican los objetos a ser adheridos. De esta manera, las formulaciones presentes son especialmente adecuadas para adherir objetos de PVC, ABS, o CPVC.

[0023] Las formulaciones del tipo A también incluyen 0,5-5 % sílice (SiO_2). Por ejemplo, las formulaciones pueden incluir 1-4 %, 1,5-3,5 %, 2-3 %, alrededor del 0,5 %, alrededor del 1 %, alrededor del 1,5 %, alrededor del 2 %, alrededor del 2,5 %, alrededor del 3 %, alrededor del 3,5 %, alrededor del 4 %, alrededor del 4,5 %, o alrededor del 5 % de sílice.

[0024] Las formulaciones del tipo A además incluyen 0,01-0,4 % de un espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente. Los espesantes de la variedad presente son “asociativos” debido a que contienen grupos polares que se asocian con los aspectos polares del componente de sílice, y grupos no polares que se asocian con los aspectos no polares del componente de resina de las formulaciones. Esta asociación dual representa un efecto inesperado de los espesantes, y resulta en la formación de una red que, a su vez, espesa la formulación cuando está presente cada uno de los componentes del espesante.

[0025] En ciertos aspectos, el copolímero acrílico puede formarse a partir de a) uno o más monómeros etilénicamente insaturados que contienen, como mínimo, un grupo de ácido carboxílico, y b) un segundo componente monomérico etilénicamente insaturado que comprende un alquil éster lineal o ramificado de del ácido acrílico o ácido (met)acrílico.

[0026] Los monómeros etilénicamente insaturados ejemplares que contienen, como mínimo, un grupo de ácido carboxílico que se describen como componente monomérico a), incluyen ácido acrílico, ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, o ácido maleico, sus sales y sus mezclas. La cantidad de, como mínimo, un

monómero que contiene un grupo de ácido carboxílico puede ser entre alrededor del 10 y alrededor del 80 % en peso, alrededor del 20 y alrededor del 70 % en peso, alrededor del 30 y alrededor del 70 % en peso, alrededor del 35 y alrededor del 65 % en peso, alrededor del 40 y alrededor del 60 % en peso, o alrededor del 45 y alrededor del 55 % en peso del polímero acrílico.

[0027] Los alquil ésteres de ácido acrílico o ácido (met)acrílico pueden incluir alquil ésteres sustituidos o insustituidos, ramificados o lineales de ácido acrílico o ácido (met) acrílico. Por ejemplo, un alquil éster de ácido acrílico o ácido (met)acrílico puede incluir ésteres de hidroxialquilo. El alquil éster puede incluir un grupo alquilo de C_1-C_{20}, un grupo alquilo de C_1-C_{10}, de C_1-C_5, o un grupo alquilo de C_1- C_2. Los ejemplos no limitativos de monómeros que comprenden alquil ésteres de ácido acrílico o ácido (met)acrílico descriptos como componente monomérico b), incluyen metil (met)acrilato o acrilato, etil (met)acrilato o acrilato, n-propil (met)acrilato o acrilato, iso-propil (met)acrilato o acrilato, n-butil (met)acrilato o acrilato, isobutil (met)acrilato o acrilato, t-butil (met)acrilato o acrilato, n-amil (met)acrilato o acrilato, iso-amil (met)acrilato o acrilato, hidroxietil (met)acrilato o acrilato, hidroxipropil (met)acrilato o acrilato, hidroxibutil (met)acrilato o acrilato, y sus mezclas. La cantidad de monómeros que comprenden un alquil éster de ácido acrílico o ácido (met)acrílico puede ser de alrededor del 10 y alrededor del 80 % en peso, alrededor del 20 y alrededor del 70 % en peso, alrededor del 30 y alrededor del 70 % en peso, alrededor del 35 y alrededor del 65 % en peso, alrededor del 40 y alrededor del 60 % en peso, o alrededor del 45 y alrededor del 55 % en peso del polímero acrílico.

[0028] Un espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente ejemplar de acuerdo con la presente revelación es Solthix™ 250 (The Lubrizol Corporation, Wickliffe, OH).

[0029] La cantidad de espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente en las formulaciones del tipo A puede ser del 0,01-0,4 %. Por ejemplo, las formulaciones pueden incluir 0,01-0,35 %, 0,01-0,3 %, 0,02-0,3 %, 0,02-0.2 %, 0,02-0,1 %, 0,02-0,08 %, 0,02-0,06 %, 0,02-0,05 %, 0,02-0,04 %, 0,025-0,035 %, alrededor del 0,01 %, alrededor del 0,015 %, alrededor del 0,02 %, alrededor del 0,025 %, alrededor del 0,03 %, alrededor del 0,035 %, alrededor del 0,04 %, alrededor del 0,045 %, alrededor del 0,05 %,

alrededor del 0,06 %, alrededor del 0,07 %, alrededor del 0,08 %, alrededor del 0,09 %, alrededor del 0,1 %, alrededor del 0,125 %, alrededor del 0,15 %, 0,175 %, alrededor del 0.2 %, 0.225 %, alrededor del 0.25 %, alrededor del, 0.275 %, alrededor del 0,3 %, alrededor del 0,325 %, alrededor del 0,35 %, alrededor del 0,375 %, o alrededor del 0,4 % del espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente.

[0030] Ciertas formas de realización de las formulaciones para cemento solvente del tipo A comprenden 0-17 % de tetrahidrofurano, 23-47 % de ciclohexanona, 9-23 % de metil etil cetona, 23-34 % de acetona, 10-13 % de cloruro de polivinilo, 1-4 % de sílice, y 0,02-0,4 % del espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente. En otras formas de realización, las formulaciones comprenden 40-49 % de ciclohexanona, 7-21 % de metil etil cetona, 21-36 % de acetona, 8-15 % de cloruro de polivinilo, 0,5-5 % de sílice, y 0,01-0,4 % del espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente, donde la formulación no incluye nada de tetrahidrofurano. Otras formas de realización de las formulaciones del tipo A incluyen 11-19 % de tetrahidrofurano, 21-29 % de ciclohexanona, 11-20 % de metil etil cetona, 26-34 % de acetona, 8-15 % de cloruro de polivinilo, 0,5-5 % de sílice, y 0,01-0,08 % del espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente. En algunos casos, las formulaciones comprenden alrededor del 15 % tetrahidrofurano, alrededor del 25 % ciclohexanona, alrededor del 16 % metil etil cetona, alrededor del 30 % acetona, alrededor del 11,5 y alrededor del 12 % cloruro de polivinilo, alrededor del 2 y alrededor del 21,5 % sílice, y alrededor del 0,03 % del espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente.

[0031] Como se utiliza en toda la revelación presente, la “viscosidad inicial” de la formulación representa su viscosidad medida usando un viscosímetro Brookfield (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Middleboro, MA) sustancialmente inmediatamente luego de la combinación de los ingredientes respectivos y el enfriamiento de la combinación hasta aproximadamente la temperatura ambiente, por ejemplo, 72-74°F. La viscosidad inicial de las formulaciones del tipo A puede ser de, como mínimo, 1700 cP. En ciertos casos, las formulaciones tienen una viscosidad inicial entre alrededor de 1700 cP y alrededor de 7000 cP. Por ejemplo, la viscosidad inicial puede ser de alrededor de 1700 cP, alrededor de 2000 cP, alrededor de 2300 cP, alrededor de 2500 cP, alrededor de 2700 cP, alrededor de 2800 cP, alrededor de 3000 cP, alrededor de 3300 cP, alrededor de 3500 cP, alrededor de 3700 cP,

alrededor de 3900 cP, alrededor de 4000 cP, alrededor de 4200 cP, alrededor de 4300 cP, alrededor de 4400 cP, alrededor de 4500 cP, alrededor de 4600 cP, alrededor de 4800 cP, alrededor de 4900 cP, alrededor de 5000 cP, alrededor de 5100 cP, alrededor de 5200 cP, alrededor de 5300 cP, alrededor de 5400 cP, alrededor de 5500 cP, alrededor de 5600 cP, alrededor de 5700 cP, alrededor de 5800 cP, alrededor de 5900 cP, alrededor de 6000 cP, alrededor de 6100 cP, alrededor de 6200 cP, alrededor de 6300 cP, alrededor de 6400 cP, alrededor de 6500 cP, alrededor de 6600 cP, alrededor de 6700 cP, alrededor de 6800 cP, alrededor de 6900 cP, o alrededor de 7000 cP.

[0032] Las formulaciones de cemento solvente del tipo A pueden tener una resistencia al esfuerzo cortante de la junta de, como mínimo, 280 psi después de dos horas de tiempo de curado, como mínimo, 500 psi después de 16 horas de tiempo de curado, y como mínimo, 950 psi después de 72 horas de tiempo de curado. Por lo tanto, la resistencia al esfuerzo cortante de la junta de las formulaciones del tipo A excede el estándar mínimo descripto en ASTM D2564. Las formulaciones pueden tener una resistencia al esfuerzo cortante de la junta de alrededor de 280 y alrededor de 375 psi después de dos horas de tiempo de curado. Por ejemplo, la resistencia al esfuerzo cortante de la junta puede ser de alrededor de 280, alrededor de 290, alrededor de 300, alrededor de 310, alrededor de 320, alrededor de 330, alrededor de 340 alrededor de 350, alrededor de 360, alrededor de 370, o alrededor de 375 psi después de dos horas de tiempo de curado. Después de 16 horas de tiempo de curado, las formulaciones pueden tener una resistencia al esfuerzo cortante de la junta de alrededor de 500 y alrededor de 710 psi. Por ejemplo, la resistencia al esfuerzo cortante de la junta de las formulaciones del tipo A después de 16 horas de tiempo de curado puede ser de alrededor de 500, alrededor de 520, alrededor de 540, alrededor de 550, alrededor de 560, alrededor de 570, alrededor de 580, alrededor de 600, alrededor de 610, alrededor de 615, alrededor de 620, alrededor de 630, alrededor de 635, alrededor de 640, alrededor de 645, alrededor de 650, alrededor de 660, alrededor de 670, alrededor de 680, alrededor de 690, alrededor de 700, o alrededor de 710 psi. Después de 72 horas de tiempo de curado, las formulaciones pueden tener una resistencia al esfuerzo cortante de la junta de alrededor de 950 y alrededor de 1200 psi. Por ejemplo, la resistencia al esfuerzo cortante de la junta de las formulaciones del tipo A después de 72 horas de tiempo de curado puede ser de alrededor de 950, alrededor de 960,

alrededor de 970, alrededor de 980, alrededor de 990, alrededor de 1000, alrededor de 1020, alrededor de 1050, alrededor de 1075, alrededor de 1100, alrededor de 1125, alrededor de 1150, alrededor de 1175, o alrededor de 1200 psi.

[0033] Las formulaciones instantáneas del tipo A pueden tener una viscosidad Copa Zahn Nr. 5 entre alrededor de 15 y alrededor de 60 segundos. Por ejemplo, las formulaciones pueden tener una viscosidad Copa Zahn Nr. 5 de 15 segundos, alrededor de 17 segundos, alrededor de 18 segundos, alrededor de 20 segundos, alrededor de 21 segundos, alrededor de 22 segundos, alrededor de 23 segundos, alrededor de 24 segundos, alrededor de 25 segundos, alrededor de 30 segundos, alrededor de 35 segundos, alrededor de 40 segundos, alrededor de 45 segundos, alrededor de 50 segundos, alrededor de 55 segundos, o alrededor de 60 segundos.

[0034] También se revelan formulaciones para cemento solvente que comprenden: 20-31 % de tetrahidrofurano; 21-29 % de ciclohexanona; 0-14 % de metil etil cetona; 21-35 % de acetona; 10-17 % de resina termoplástica; 1-4 % de sílice; y, 0,01-0,05 % de un espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente, donde el valor porcentual de todos los componentes nombrados no excede 100. Dichas formulaciones pueden ser referidas como “tipo B”, para poder distinguirlas de los cementos solventes revelados en el documento presente.

[0035] Las formulaciones del tipo B son ideales para usos en los que se necesita una alta resistencia en el contexto de unión de elementos de tubería, de acuerdo con los requerimientos de ASTM D2564. Por ejemplo, como se describe con más detalle más adelante, las formulaciones del tipo B cumplen o exceden los requerimientos mínimos de viscosidad y resistencia al esfuerzo cortante de la junta para cementos solventes de densidad pesada bajo ASTM D2564.

[0036] Las formulaciones presentes del tipo B incluyen el 20-31 % de tetrahidrofurano (THF). En algunas formas de realización, las formulaciones pueden contener 20-29 %, 22-29 %, 23-28 %, 24-27 %, 25-27 %, alrededor de 21 %, alrededor de 22 %, alrededor de 23 %, alrededor de 24 %, alrededor de 25 %, alrededor de 26 %, alrededor de 27 %, alrededor de 28 %, alrededor de 29 %, alrededor de 30 %, o alrededor de 31 % de THF.

[0037] Las formulaciones presentes del tipo B también incluyen el 21-29 % de ciclohexanona (CYH). Por ejemplo, las formulaciones pueden incluir 22-29 %, 23-28 %, 23-27 %, 24-26 %, alrededor de 21 %, alrededor de 22 %, alrededor de 23 %, alrededor de 24 %, alrededor de 25 %, alrededor de 26 %, alrededor de 27 %, alrededor de 28 %, o alrededor de 29 % de CYH.

[0038] Las formulaciones del tipo B además contienen el 0-14 % de metil etil cetona (MEK). Por ejemplo, las formulaciones pueden incluir 0-12 %, 0-10 %, 0-9 %, 2-10 %, 4-10 %, 6-10 %, 6-9 %, 7-8 %, 0 %, alrededor de 0,5 %, alrededor de 1 %, alrededor de 2 %, alrededor de 3 %, alrededor de 4 %, alrededor de 5 %, alrededor de 6 %, alrededor de 7 %, alrededor de 8 %, alrededor de 9 %, alrededor de 10 %, alrededor de 11 %, alrededor de 12 %, alrededor de 13 %, o alrededor de 14 % de MEK.

[0039] Las formulaciones del tipo B también incluyen el 21-35 % de acetona (ACE). Por ejemplo, las formulaciones pueden incluir el 22-35 %, 23-33 %, 23-31 %, 24-31 %, 25-31 %, alrededor de 21 %, alrededor de 22 %, alrededor de 23 %, alrededor de 24 %, alrededor de 25 %, alrededor de 26 %, alrededor de 27 %, alrededor de 28 %, alrededor de 29 %, alrededor de 30 %, alrededor de 31 %, alrededor de 32 %, alrededor de 33 %, alrededor de 34 %, o alrededor de 35 % de ACE.

[0040] También dentro de las formulaciones del tipo B hay un 10-17 % de resina termoplástica. En formas de realización preferidas, la resina termoplástica es una resina de cloruro de polivinilo (PVC). Otros ejemplos no limitantes de resina termoplásticas adecuadas incluyen cloruro de polivinilo clorado (CPVC) y resinas de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS). Cuando la resina termoplástica es CPVC o ABS, es posible que la resina termoplástica se incluya en las formulaciones presentes en una cantidad inferior al 8 % o superior al 15 %. De otra forma, las formulaciones pueden incluir 10-16 %, 11-15 %, 12-14 %, alrededor de 10 %, alrededor de 11 %, alrededor de 12 %, alrededor de 13 %, alrededor de 14 %, alrededor de 15 %, alrededor de 16 %, o alrededor de 17 % de una resina termoplástica como, por ejemplo, PVC. Típicamente, sucede el caso en el que el cemento solvente incluya una resina químicamente similar al material termoplástico del que están hechos los objetos a adherir. De esta forma, las formulaciones presentes son especialmente adecuadas para usar en la adhesión de objetos hechos de PVC, CPVC, ABS.

[0041] Las formulaciones del tipo B también incluyen el 1-4 % de sílice (SiO_2). Por ejemplo, las formulaciones pueden incluir 11,5-4 %, 11,5-31,5 %, 2-3 %, alrededor del 1 %, alrededor del 11,5 %, alrededor del 2 %, alrededor del 21,5 %, alrededor del 3 %, alrededor del 31,5 %, alrededor del 31,5 %, o alrededor del 4 % de sílice.

[0042] Las formulaciones del tipo B además incluyen el 0,01-0,05 % de un espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente. La revelación precedente relacionada con las características y varias formas de realización de dichos espesantes en conexión con las formulaciones del tipo A se aplica íntegramente a los espesantes para utilizar en las formulaciones presentes del tipo B.

[0043] La cantidad de espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente en las formulaciones del tipo B puede ser del 0,01-0,05 %. Por ejemplo, las formulaciones pueden incluir el 0,01-0,045 %, 0,01-0,04 %, 0,01-0,035 %, 0,02-0,0325 %, 0,02-0,03 %, alrededor del 0,01 %, alrededor del 0,015 %, alrededor del 0,02 %, alrededor del 0,025 %, alrededor del 0,03 %, alrededor del 0,035 %, alrededor del 0,04 %, alrededor del 0,045 %, o alrededor del 0,05 % del espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente.

[0044] Ciertas formas de realización de las formulaciones para cemento solvente del tipo B comprenden el 23-31 % de tetrahidrofurano; 21-29 % de ciclohexanona; 0-5 % de metil etil cetona; 27-35 % de acetona; 11-17 % de cloruro de polivinilo; 1-4 % de sílice; y, 0,01-0,05 % del espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente. En otras formas de realización, las formulaciones comprenden el 25-29 % de tetrahidrofurano; el 23-27 % de ciclohexanona; el 0-2 % de metil etil cetona; el 29-34 % de acetona; 12-16 % de cloruro de polivinilo; 2-3 % de sílice; y, 0,02-0,04 % del espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente. Otras formas de realización de las formulaciones del tipo B incluyen alrededor del 27 % de tetrahidrofurano; alrededor del 25 % de ciclohexanona; alrededor del 311,5 % de acetona; alrededor del 14 % cloruro de polivinilo; alrededor del 21,5 % sílice; y, alrededor del 0,03 % del espesante asociativo de copolímero acrílico soluble en solvente, las formulaciones no contienen metil etil cetona.

[0045] La viscosidad inicial de las formulaciones del tipo B puede ser, como mínimo, 2200 cP, que excede el requerimiento mínimo para formulaciones de densidad pesada

de acuerdo con ASTM D2564. En ciertos casos, las formulaciones tienen una viscosidad inicial de alrededor de 2200 cP y alrededor de 7000 cP. Por ejemplo, la viscosidad inicial puede ser de alrededor de 2200 cP, alrededor de 2400 cP, alrededor de 2500 cP, alrededor de 2700 cP, alrededor de 2800 cP, alrededor de 3000 cP, alrededor de 3300 cP, alrededor de 3500 cP, alrededor de 3700 cP, alrededor de 3900 cP, alrededor de 4000 cP, alrededor de 4200 cP, alrededor de 4300 cP, alrededor de 4400 cP, alrededor de 4500 cP, alrededor de 4600 cP, alrededor de 4800 cP, alrededor de 4900 cP, alrededor de 5000 cP, alrededor de 5200 cP, alrededor de 5400 cP, alrededor de 5500 cP, alrededor de 5600 cP, alrededor de 5800 cP, alrededor de 6000 cP, alrededor de 6200 cP, alrededor de 6400 cP, alrededor de 6600 cP, alrededor de 6800 cP, o alrededor de 7000 cP.

[0046] Las formulaciones de cemento solvente del tipo B pueden tener una viscosidad al día siguiente a 60 ºC (140°F) de, como mínimo, 3000 cP. Como se utiliza en toda la revelación presente, la "viscosidad al día siguiente" de una formulación de cemento solvente se refiere a la viscosidad de la formulación medida con un viscosímetro Brookfield (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Middleboro, MA) cuando se calienta a alrededor de 60 ºC (140°F) en alrededor de 24 horas luego de a) una combinación de los ingredientes respectivos y b) un enfriamiento de la combinación a alrededor de la temperatura ambiente, por ejemplo, 22,22-23,33 ºC (72-74°F). En ciertas formas de realización, la viscosidad al día siguiente a 60 ºC (140°F) de las formulaciones de cemento solvente del tipo B puede ser de alrededor de 3100-3900 cP, alrededor de 3100-3800 cP, alrededor de 3100 cP, alrededor de 3200 cP, alrededor de 3300 cP, alrededor de 3400 cP, alrededor de 3500 cP, alrededor de 3600 cP, alrededor de 3700 cP, alrededor de 3800 cP, o alrededor de 3900 cP.

[0047] Las formulaciones de cemento solvente del tipo B pueden tener una resistencia al esfuerzo cortante de la junta de, como mínimo, 320 psi después de dos horas de tiempo de curado, como mínimo, 600 psi después de 16 horas de tiempo de curado, y, como mínimo, 1000 psi después de 72 horas de tiempo de curado. Por lo tanto, la resistencia al esfuerzo cortante de la junta de las formulaciones del tipo B excede el estándar mínimo descripto en ASTM D2564. Las formulaciones pueden tener una resistencia al esfuerzo cortante de la junta de alrededor de 320 y alrededor de 375 psi después de dos horas de tiempo de curado. Por ejemplo, la resistencia al esfuerzo cortante de la junta después de dos horas de

tiempo de curado puede ser de alrededor de 320, alrededor de 330, alrededor de 340, alrededor de 350, alrededor de 360, alrededor de 370, o alrededor de 375 psi. Las formulaciones pueden tener una resistencia al esfuerzo cortante de la junta de alrededor de 600 y alrededor de 710 psi después de 16 horas de tiempo de curado. Por ejemplo, la resistencia al esfuerzo cortante de la junta después de 16 horas de tiempo de curado puede ser de alrededor de 600, alrededor de 610, alrededor de 620, alrededor de 630, alrededor de 640, alrededor de 650, alrededor de 660, alrededor de 670, alrededor de 680, alrededor de 690, alrededor de 700, o alrededor de 710 psi. Las formulaciones del tipo B pueden tener una resistencia al esfuerzo cortante de la junta después de 72 horas de tiempo de curado de alrededor de 900 y alrededor de 1100 psi. Por ejemplo, la resistencia al esfuerzo cortante de la junta después de 72 horas de tiempo de curado puede ser de alrededor de 900, alrededor de 910, alrededor de 920, alrededor de 930, alrededor de 940, alrededor de 950, alrededor de 960, alrededor de 970, alrededor de 980, alrededor de 990, alrededor de 1000, alrededor de 1010, alrededor de 1020, alrededor de 1030, alrededor de 1040, alrededor de 1050, alrededor de 1060, alrededor de 1070, alrededor de 1080, alrededor de 1090, o alrededor de 1100 psi.

[0048] Las formulaciones de cemento solvente del tipo B pueden tener una Viscosidad Copa Zahn Nr. 5 de alrededor de 25 y alrededor de 35 segundos. Por ejemplo, la viscosidad copa Zahn Nr. 5 puede ser de alrededor de 25, alrededor de 26, alrededor de 27, alrededor de 28, alrededor de 29, alrededor de 30, alrededor de 31, alrededor de 32, alrededor de 33, alrededor de 34, o alrededor de 35 segundos.

Otros ingredientes

[0049] Las formulaciones de cemento solvente del tipo A y tipo B de la invención pueden incluir otros componentes que confieren las propiedades deseadas.

[0050] Por ejemplo, las formulaciones inventivas también pueden contener hasta el 5 % en peso de, como mínimo, un relleno inorgánico particulado sólido. Más típicamente, pueden contener alrededor del 0,1 % o 0,75 % en peso hasta alrededor de 11,5 %, 3 %, o 4 % en peso del relleno inorgánico particulado sólido. Los rellenos inorgánicos particulados son inertes y, generalmente, están incluidos en los cementos solvente para mejorar la viscosidad y resistencia estructural de trabajo y para reducir los costos de producción. Los rellenos inorgánicos particulados sólidos preferentemente son polvos finos que tienen un tamaño de

partícula promedio inferior que alrededor de 50 micrones y una densidad inferior que alrededor de 4 g/mL. Los ejemplos incluyen cuarzo molido, talco, silicato de magnesio, carbonato de calcio, arcilla, pescadilla, harina de cáscara, harina de madera, alúmina, trióxido de antimonio, polvo de asbestos, sulfato de bario, arcillas calcinadas, arcillas Chinas, óxido de magnesio y polvo de mica.

[0051] Otros componentes opcionales de las formulaciones para cemento solvente reveladas en el presente documento, pueden incluir lubricantes, estabilizantes, plastificantes, colorantes, pigmentos, espesantes (como el aceite de castor), agentes tixotrópicos, aditivos reológicos poliméricos y agentes para procesamiento. Se pueden agregar pequeñas cantidades de pigmentos o colorantes como, por ejemplo, dióxido de titanio, negro de carbón, tinturas u otros colorantes a las formulaciones inventivas, por ejemplo, para que sirvan como guía para el mezclado uniforme y provean un método para distinguir las diferentes composiciones adhesivas. Los agentes estabilizantes ejemplares para las formulaciones de PVC, ABS, y CPVC incluyen compuestos de alquilestaño como, por ejemplo, maleato de octil estaño, metil estaño, butil estaño y octil estaño; dicarboxilatos de dialquil estaño; mercaptidas de metil estaño y mercaptidas de butil estaño; dialquil estaño bis(alquimercaptocarboxilato) que incluye di-n-octilestaño-S,S'-bis(isooctil mercaptoacetato); y ácido butiltioestanoico. Típicamente, se prefieren los estabilizantes de di-alquilo inferior estaño como por ejemplo, mercaptidas de alquil C_4 a C_8 estaño. Los estabilizantes, cuando están presentes, pueden incluirse en cantidades entre alrededor del 0,05 y 3 % en peso. También se puede utilizar el trifenil fosfito, BHT (hidroxi tolueno butilado), jabones complejos de calcio y cinc de ácidos alquil carboxílicos e hidrotalcita.

[0052] Otros ingredientes que se pueden incluir en las formulaciones de cemento solvente de la invención son los compuestos orgánicos polares que normalmente son sólidos a temperatura ambiente, sin embargo, actúan como solventes líquidos cuando se combinan con uno o más solventes polares líquidos que están presentes en las formulaciones. Un compuesto orgánico polar ejemplar es el carbonato de 1,2-butileno.

[0053] La presente revelación también provee métodos para adherir un primer componente plástico con un segundo componente plástico, el método comprende aplicar un cemento solvente sobre una superficie del primer componente plástico y, hacer contactar la

superficie del primer componente plástico con una superficie del segundo componente plástico, estando el cemento solvente formado a partir de la formulación de cemento solvente tipo A o la formulación de cemento solvente tipo B.

[0054] Preferentemente, los componentes plásticos primero y segundo se forman a partir del mismo material como, por ejemplo, PVC, CPVC, o ABS, como componente de resina en la formulación para cemento solvente. Cualquier objeto que el usuario quiera adherir puede funcionar como el primer y segundo componente plástico. Por ejemplo, el primer componente puede ser un componente de tubería que incluye un extremo macho y, el segundo componente puede ser un componente de tubería que incluye un extremo hembra. Sin embargo, los componentes primero y segundo no necesariamente tienen que ser componentes de tubería.

[0055] La etapa de aplicar el cemento solvente sobre una superficie del primer componente plástico puede realizarse usando un cualquiera de los procesos aceptados en la técnica. Por ejemplo, se puede aplicar el cemento solvente sobre la superficie del primer componente plástico vertiendo, esparciendo, dando toquecitos, aplicando con brocha, salpicando o rociando el cemento solvente sobre el componente plástico. El volumen de cemento solvente que se aplica sobre el primer componente plástico debe ser suficiente como para permitir la adhesión entre los componentes plásticos primero y segundo y, el experto en el arte puede determinarlo rápidamente según la naturaleza de los componentes primero y segundo, el tipo de adhesión a ser creada y el uso final de los componentes adheridos.

[0056] Si se desea, los métodos presentes también incluyen aplicar el cemento solvente sobre una superficie del segundo componente plástico. Preferentemente, la superficie del segundo componente plástico sobre la que se aplica el cemento solvente representa, como mínimo, una porción del segundo componente plástico que se contacta con una superficie del primer componente plástico como, por ejemplo, la superficie del primer componente plástico sobre la que se ha aplicado el cemento solvente.

[0057] La revelación presente además provee artículos plásticos que comprenden un primer componente plástico que se adhiere a un segundo componente plástico mediante una formulación para cemento solvente del tipo A o tipo B. Se puede adherir el primer componente plástico al segundo componente plástico utilizando cualquiera de los métodos

revelados anteriormente para adherir un primer componente plástico con un segundo componente plástico.

[0058] Los componentes plásticos primero y segundo se forman, preferentemente, a partir del mismo material como, por ejemplo, PVC, CPVC, o ABS, como componente de resina en la formulación para cemento solvente. Cualquier objeto que el usuario desee adherir puede funcionar como componente plástico primero o segundo. Por ejemplo, el primer componente puede ser un componente para tubería que incluye un extremo macho y, el segundo componente puede ser un componente de tubería que incluye un extremo hembra. Cuando los componentes plásticos primero y segundo son, cada uno, componentes para tubería, se puede decir que el artículo plástico representa una sección de tubería.

[0059] Sin embargo, los componentes primero y segundo no se limitan a componentes para tubería. El experto en la técnica puede identificar rápidamente otros artículos que pueden formarse a partir de artículos plásticos primero y segundo como, por ejemplo, alojamientos para electrónicos, juguetes, artículos del hogar, prendas de vestir, cercas, pisos, sumideros, paneles, marcos de ventana, componentes para automóviles, componentes para dispositivos médicos y otros artículos. En ciertas formas de realización, el artículo plástico comprende componentes plásticos adicionales además de los componentes primero y segundo. En estos casos, cada uno de los componentes puede adherirse a, como mínimo, uno de los otros componentes mediante una formulación para cemento solvente según sea tipo A o tipo B.

Ejemplos

[0060] Se describen los siguientes ejemplos para proporcionar al experto en el arte una revelación y descripción completa acerca de cómo las formulaciones, métodos y artículos reivindicados aquí, pueden desarrollarse y evaluarse, dicha revelación y descripción pretende ser puramente ejemplar de la invención y no se pretende limitar el alcance de lo que los inventores considera como su invención. Se han realizado intentos para asegurar la precisión con respecto a los números (por ejemplo, cantidades), sin embargo, se deben justificar algunos errores y desviaciones.

Ejemplo 1 – Formulaciones de densidad media

[0061] Se formaron composiciones para cemento solvente a partir de los componentes enumerados en la siguiente Tabla 1, en las cantidades especificadas que se expresan en términos de porcentaje en peso ("--" significa cero porcentaje).

Tabla 1

	Muestra									
	A1	**A2**	**A3**	**A4**	**A5**	**A6**	**A7**	**A8**	**A9**	**A10**
THF	--	--	--	--	15,0	15,0	--	--	--	15,0
CYH	45,0	45,0	45,0	45,0	25,0	25,0	45,0	45,0	45,0	25,0
MEK	16,0	17,0	11,0	17,0	16,0	16,0	11,0	11,0	11,0	16,0
ACE	25,0	25,0	31,0	25,0	30,0	30,0	31,0	30,5	30,5	30,0
PVC	11,0	11,0	11,0	11,0	12,0	12,0	11,0	11,0	11,0	111,5
Sílice	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	21,5	2,0	21,5
Solthix™ 250	0,03	0,03	0,20	0,30	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0062] Se evaluaron las formulaciones A1-A10 según una o más de: viscosidad inicial, resistencia al esfuerzo cortante de la junta, viscosidad de Copa Zahn Nr. 5, contenido de VOC, y densidad. Los resultados se muestran en la Tabla 2 (unidades de medición como se estipula; "--" significa: no se midió).

Tabla 2

		Muestra									
		A1	**A2**	**A3**	**A4**	**A5**	**A6**	**A7**	**A8**	**A9**	**A10**
Viscosidad inicial (cP)		6900	4800	900	2800	2800	3900	1750	4000	2800	2300
Resis-tencia al esfuerzo cortante de la junta (psi)	**2 hr**	--	284	--	310	--	364	311	315	318	377
	16 hr	--	--	--	554	--	--	645	500	611	710
	72 hr	1015	1110	--	1007	--	1199	1108	1046	997	1066
Viscosidad copa Zahn Nr. 5(seg)		--	--	--	17	--	22	17	--	24	--
Contenido de VOC (g/L)		--	--	--	367	--	--	--	--	--	--
Densidad		--	--	--	7,675	--	--	7,694	--	--	--

(lb/gal)										

Todas las muestras A1-A10 cumplen o exceden los requerimientos de ASTM D2564 para formulaciones de cemento solvente de densidad regular y media.

Ejemplo 2 – Formulaciones de densidad pesada

[0063] Las composiciones de cemento solvente se formaron a partir de los componentes listados en la siguiente Tabla 3, en las cantidades especificadas, que se expresan en términos de porcentaje en peso ("--" significan cero por ciento).

Tabla3

Muestra				
	B1	**B2**	**B3**	**B4**
THF	25,0	25,0	27,0	25,0
MEK	81,5	81,5	--	91,5
CYH	25,0	25,0	25,0	25,0
ACE	25,0	25,0	311,5	25,0
PVC	14,0	14,0	14,0	13,0
Sílice	21,5	21,5	21,5	21,5
Solthix™ 250	0,03	0,03	0,03	0,03
Total	100	100	100	100

[0064] Las formulaciones B1-B4 según una o más de: viscosidad inicial, viscosidad al día siguiente, resistencia al esfuerzo cortante de la junta, Viscosidad Copa Zahn Nr. 5, Contenido de VOC, y densidad. Los resultados se muestran en la Tabla 4 (unidades de medición como se estipula; "--" significa: no se midió).

Tabla 4

Muestra					
		B1	**B2**	**B3**	**B4**
Viscosidad inicial (cP)		7000	3600	2700	2200
60 ºC (140°F) Viscosidad al día siguiente (cP)		3150	3600	3800	3700
Resistencia al esfuerzo	**2 hr**	324	368	334	--

cortante de la junta (psi)	**16 hr**	618	704	678	--
	72 hr	1026	1028	1036	--
Viscosidad copa Zahn Nr. 5 (seg)		29	--	31	--
Contenido de VOC (g/L)	**Amb.**	--	--	3461,5879	--
	horno	-	--	3681,5213	--
Densidad (lb/gal)		--	--	7,788	--

Todas las muestras B1-B4 cumplen o exceden los requerimientos de ASTM D2564 para formulaciones de cemento solvente de densidad pesada.

Ejemplo 3 –Formulaciones de densidad media adicionales

[0001] Las composiciones de cemento solvente se formaron a partir de los componentes listados en la siguiente Tabla 5, en las cantidades especificadas, que se expresan en términos de porcentaje en peso ("--" significan cero por ciento).

Tabla 5

Muestra		
	C1	**C2**
THF	-	-
MEK	11,0	11,0
CYH	45,0	45,0
ACE	30,5	30,5
PVC	111,5	111,5
Sílice	2,0	2,0
Solthix™ 250	0,04	0,06
Total	100	100

[0002] Se evaluaron las formulaciones C1 y C2 según una o más de: viscosidad inicial, resistencia al esfuerzo cortante de la junta, Viscosidad Copa Zahn Nr. 5, Contenido de VOC, y densidad. Los resultados se muestran en la Tabla 6 (unidades de medición como se estipula; "--" significa: no se midió).

Tabla 6

Muestra			
		C1	**C2**
Viscosidad inicial (cP)		5200	6500
Resistencia al esfuerzo cortante de la junta (psi)	**2 hr**	347	370
	16 hr	743	689
	72 hr	1132	1160
Viscosidad copa Zahn Nr. 5(seg)		25	35
Contenido de VOC (g/L)	**Amb.**	--	--
	horno	341	--
Densidad (lb/gal)		7,674	7,865

Ambas muestras C1 y C2 cumplen o exceden los requerimientos de ASTM D2564 para formulaciones de cemento solvente de densidad regular y media.