

AÑO 1959

Expediente núm. \_\_\_\_\_



249988

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** INTRODUCCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INTRODUCCION por DIEZ años, en España

a favor de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,

de nacionalidad  
norteamericana domiciliado en St. Paul, Minnesota, Estados Unidos  
de América,  
calle de \_\_\_\_\_ número \_\_\_\_\_

por:

«MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE HOJAS FLEXIBLES, ESPE-  
CIALMENTE HOJAS O CINTAS ADHESIVAS»

Nº 15470

Agente Sr. Elzaburu

- 3 AGO. 1959



249966

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E        D E        I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue, St. Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:

“ MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESION, BANDAS Y HOJAS ADHESIVAS QUE LOS UTILIZAN ”

La presente invención se refiere a los adhesivos a base de caucho, del tipo sensible a la presión, es decir, que son normalmente y de modo permanente pegajosos en fase sólida, sin tener necesidad de ser activados por disolventes o por el calor. La expresión “adhesivo sensible a la presión” ha de entenderse como comprendiendo el atributo de un grado elevado de cohesión, siendo estos adhesivos, de preferencia, más cohesivos que adhesivos, de tal modo que una hoja de una sustancia que está revestida de los mismos, puede ser aplicada sobre una superficie lisa y ser retirada luego de ella sin que se produzca traspaso o depósito

249966



de adhesivo, contrariamente a las masas simplemente pegajosas que son blandas o líquidas (tal como la cola líquida). Las bandas puede ser desenrolladas de bobinas-soporte sin traspaso de adhesivo y se pueden aplicar de modo amovible por simple aplicación de una presión moderada y sin que el adhesivo quede en los dedos cuando el adhesivo pegajoso es más cohesivo que adhesivo.

El adhesivo según la invención, sensible a la presión y pegajoso de modo normal y estable, consiste sobre todo en caucho pastoso vulcanizado que es normalmente pegajoso y más cohesivo que adhesivo, siendo este caucho vulcanizado sensiblemente no termoplástico.

La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de un adhesivo sensible a la presión, pegajoso de modo estable, utilizable para hacer bandas adhesivas, procedimiento que consiste en vulcanizar un compuesto polimerizable pegajoso que es menos cohesivo que adhesivo de manera que se aumente la fuerza de cohesión interna hasta un grado en el cual el producto es más cohesivo que adhesivo, pero todavía pegajoso, estando la vulcanización sensiblemente completa en esta fase, de tal manera que no se produce vulcanización ulterior ni pérdida del poder de pegado.

La presente invención se refiere todavía a un procedimiento de transformación del caucho en un adhesivo sensible a la presión, pegajoso de modo normal y estable, utilizable como revestimiento para nojas o bandas adhesivas, que consiste en malaxar el caucho hasta que esté en estado pastoso y pegajoso, y luego, en vulcanizar el caucho hasta que sea más cohesivo que adhesivo pero todavía pegajoso, terminandose la vulcanización sensiblemente en esta fase, de tal manera que no se produzca vulcanización ulterior ni pérdida del poder de pegado. Se ha realizado

249966



corrientemente los adhesivos sensibles a la presión, en particular los utilizados en las bandas adhesivas, de una combinación de una base cauchosa ( que produce un cuerpo tenaz y flexible) y de una materia de adición que produce el poder de pegado (tal como la resina o goma-ester) de manera que den en combinación las propiedades de una cohesión elevada y de poder de pegado.

Se puede malaxar o degradar el caucho para dar el poder de pegado. El malaxado ordinario durante largo tiempo da un poder de pegado superficial que es demasiado moderado y demasiado falta de mordiente para convenir. Un malaxado energico destruye la firmeza y produce un estado pastoso o fluido de donde resulta una masa pegajosa, pero esta masa es menos cohesiva que adhesiva. No se puede conseguir el poder de pegado deseado sin perdida de la cohesión interna, y de ahí la utilización de agentes de adición que producen el poder de pegado.

Se ha descubierto según la invención, que es posible transformar el caucho para ponerlo en forma de un adhesivo sensible a la presión y normalmente pegajoso, utilizable como revestimiento para bandas adhesivas, que son mas cohesivas que adhesivas a la vez que poseen un poder de pegado quebradizo, sin tener necesidad de recurrir a materias de adición que den el poder de pegado. Se ha descubierto además que este tipo de adhesivo sensible a la presión posee propiedades interesantes que no se encuentran en la técnica anterior de los cauchos adhesivos resinosos. Entre estas propiedades especiales, se pueden señalar particularmente las siguientes: una resistencia elevada al envejecimiento, una ausencia sensible de termo-plasticidad, la ausencia de reblandecimiento a las temperaturas elevadas y una resistencia elevada a los aceites minerales. Estas características y otras serán descritas con más detalle más abajo. En pocas

249966



palabras, se ha descubierto, que se puede efectuar la transformación mencionada más arriba del caucho, malaxando el caucho de manera que se ponga en un estado pastoso o líquido, después de lo cual se le vulcaniza hasta que sea más cohesivo que adhesivo, pero todavía pegajoso, y esto de modo estable. Es cómodo  
5 considerar la transformación según tres fases, que son:

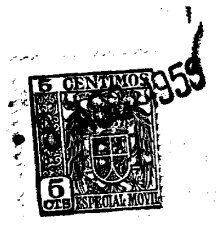
Fase A.- El caucho es una masa soluble, tenaz, elástica, termoplástica, que no tiene más que poco o nada de poder pegajoso. Esto representa el caucho bruto inicial e igualmente el caucho en tratamiento antes de que haya llegado al estado siguiente.  
10

Fase B.- El caucho es una masa soluble, pegajosa, no elástica, pastosa o fluida que es menos cohesiva que adhesiva.

Fase C.- A causa de la vulcanización, el caucho es insoluble o relativamente insoluble por comparación con el caucho bruto y constituye una más elástica, gomosa, pegajosa de modo estable, más cohesiva que adhesiva y sensiblemente no termoplástica. Este es el producto adhesivo sensible a la presión que se desea obtener.  
15

En su sentido general, la vulcanización es un tratamiento del caucho que provoca en sus propiedades físicas cambios tales como un aumento de la resistencia, una reducción del poder de pegado de superficie, un aumento de la elasticidad aparente, una reducción de la termoplasticidad y de la solubilidad. Como es de uso corriente, la palabra "vulcanización" tal como es  
20 utilizada aquí, no está limitada al tratamiento del caucho por el azufre, sino que ha de entenderse como cubriendo de modo genérico cualquier forma de tratamiento de caucho que puede hacer pasar el caucho del estado de la fase B al de la Fase C.

30 "Ensayo del pulgar".- Este ensayo ofrece un criterio prác



249966

tico, sencillo y suficientemente exacto, que indica si una masa de caucho en curso de transformación ha sido llevada desde la fase A a la fase B (antes de la vulcanización) o desde la fase B a la fase C (después de la vulcanización). Este ensayo se hace del modo siguientes: se toma una pequeña masa de caucho entre el pulgar y el índice y se la separa y acerca alternativamente varias veces. Si el caucho está en el estado de la fase A ó C, pasa de un deddo al otro y no presenta elasticidad ni facultad de alargamiento, pero no se divide y no se pega a los dedos. Si está en la fase C puede ser muy pegajoso pero es todavía tan cohesivo que se separa netamente de los dedos. Por el contrario, si el caucho está en el estado de la fase B, se pega a los dos dedos y no se puede quitar más que dividiéndolo finalmente, lo que muestra que el caucho está en un estado de degradación tal que es menos cohesivo que adhesivo. El caucho no manifiesta más que pocos o ninguno signos que muestran que es fuerte y que tiene mordiente en un grado elevado. Haciendo este ensayo, se debe, en primer lugar, dejar reposar el caucho durante 24 horas si ha sido trabajado recientemente o calentado, de modo que esté a temperatura ambiente y que haya recuperado tanto nervio como sea posible.

Este "ensayo del pulgar" determina el momento en que el caucho ha sido malaxado para venir a un estado "pastoso". Continuando el malaxado o amasado, se hace el caucho todavía más plástico (reducción del poder coherente) y más pegajoso, hasta que finalmente se puede alcanzar un estado avanzado de la fase B en el cual el caucho es un líquido pegajoso que se puede incluso hacer fluir a temperatura ambiente. Se utilizará la expresión "caucho licuado" como subgenérica del caucho "pastoso" o de la fase B e indica un grado de amasado suficiente para

- 5 -

249966



permitir hacer fluir el caucho, cuando se le examina a una temperatura de 100 grados C o menos.

El amasado ordinario, del caucho incluso cuando se prolonga varias horas, no le lleva al estado de la fase B. La presente invención implica un tratamiento y cambios de estado que no se obtienen por simple amasado y vulcanización del caucho. Para dar una idea de la naturaleza energética de la mezcla necesaria para producir incluso un estado de la fase B o pastoso próximo al límite, se pueden dar las cifras siguientes. Se ha amasado crepé de latex durante diez minutos y se ha ensayado una parte después de haberla dejado reposar durante 24 horas, en el plástometro Scott que ha indicado 90-95 por 100. Se ha sometido otra muestra al amasado durante dos horas, se ha dejado reposar 24 horas y se ha vuelto a amasar dos veces durante dos horas utilizando el mismo ciclo. Después de haber reposado durante 24 horas, una parte del producto ha indicado 40 por 100. Aplicando el procedimiento de amasado descrito después, el caucho que acababa de alcanzar el estado pastoso según el ensayo con el pulgar, ha dado en el plástometro menos de 5 por 100, no pudiendose conseguir el valor preciso comparable a consecuencia del estado fuertemente plástico.

Para explicar las propiedades del caucho en la fase C, el producto adhesivo sensible a la presión, que es más cohesivo que adhesivo, se imagina que tiene la estructura de un gel que incluye una matriz de gel hecha de moléculas de caucho vulcanizado, que da un cuerpo o un marco cohesivo y elástico en el cual es dispersada una fase hecha de caucho que está todavía en estado pastoso o plástico. Si este es el caso, y diferentes observaciones tienden a hacerlo creer, la transformación del caucho ha tenido por resultado crear y retener en

249966



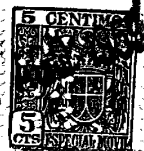
su sitio una fase de caucho plastico y pegajoso que constituye un agente "que da el pegado" a la masa cauchosa del adhesivo que resulta de la vulcanización. Cuanto más elevado sea el grado de la vulcanización menor es la proporción de la fase cauchosa que da el pegado, que permanece hasta que finalmente la masa no sea ya sensible a la presión.

Se puede efectuar el amasado del caucho, para llegar al estado de la fase B o pastoso, por tratamiento mecánico prolongado, en caliente y en presencia de calor y de aire (oxígeno). Aunque esto no sea esencial en absoluto, es preferible utilizar un catalizador de oxidación para activar la operación y economizar fuerza motriz. La oxidación parece desempeñar una misión necesaria en esta operación de amasado. Utilizando temperaturas más elevadas se puede hacer "fundir" o licuar el caucho sin trabajarlo mecánicamente. Parece que la oxidación desempeña una misión incluso a estas temperaturas elevadas, y se puede hacer que incluso una traza de oxígeno oculto sea suficiente, pero no es cierto que un amasado oxidante sea necesario en casos de este género.

Como ejemplo de catalizadores de oxidación o de agentes peptonizantes apropiados, se pueden señalar el "RPA Nº 1" (sal de cloruro de cinc de fenilhidracina), El "RPA Nº 2" (33 1/3 por 100 de naftil-beta-mercaptano y 66 2/3 % de hidrocarburo cérico inerte), " el RPA Nº 3" (36,5 % de xilil-mercaptano y 63,5 % de hidrocarburo líquido inerte) y el "RPA Nº 4" (una mezcla de aril-mercaptano). Basta una pequeña cantidad, por ejemplo de 0,25 a 5% de caucho para conseguir resultados sensibles.

Un procedimiento preferido de vulcanización evita la utilización de azufre libre utilizando en su lugar un "acelerador."

249966



orgánico de autovulcanización"; por este ha de entenderse el tipo de acelerador orgánico que da una buena vulcanización ( en presencia de un activador, tal como el óxido de cinc) a las materias cauchosas que no contienen azufre. El tipo preferido está representado por los aceleradores al polisulfuro de tiuram, cuyos ejemplos son el "Tetrone-A", tetrasulfuro de dipentametilén-tiuram y "Tuads" bisulfuro de tetrametiltiuram. Parece que estos aceleradores liberan azufre en estado naciente durante la vulcanización y el azufre, en esta forma, se combina inmediatamente con el caucho y produce una vulcanización utilizando combinaciones tiempo-temperatura que no perjudican o no impiden obtener el producto deseado. Además no queda azufre residual no combinado y el adhesivo es pegajoso de modo estable , es decir, que no pierde su poder de pegado en el curso de un largo envejecimiento, como sería el caso si se utilizaran los procedimientos de vulcanización al azufre ordinarios que provocan una "postvulcanización" progresiva. La proporción del "Tetrone-A" puede variar de aproximadamente 0,2 a 1,5 partes aproximadamente en peso por 100 partes de caucho, según el grado de amasado del caucho y el grado deseado de poder de pegado del producto. Se puede todavía regular este poder de pegado modificando los factores de temperatura y de tiempo de la vulcanización. Hay que utilizar aproximadamente dos veces otro tanto de "tuads" para obtener los resultados equivalentes. Cuando se utiliza óxido de cinc como activador, basta aproximadamente una parte en peso por 100 partes de caucho para activar, pero se obtienen mejores resultados utilizando 6 partes y se puede incluso utilizar una parte mayor y en este caso el óxido de cinc produce igualmente una acción sensible de refuerzo y de fortalecimiento en el producto. Se pueden utilizar otros diferentes

249966



compuestos del cinc por ejemplo como activadores (por ejemplo, estearato de cinc).

Es posible utilizar azufre libre empleando una pequeña cantidad y utilizando un ultra acelerador muy potente de un tipo capaz de impedir, en una gran medida, la presencia de azufre libre en el producto y de reducir a un pequeño grado la postvulcanización. Este ultracelerador debe ser, de preferencia del tipo que no da azufre.

Es igualmente posible utilizar selenio como agente vulcanizador, de preferencia en combinación con un acelerador del tipo de polisulfurotiuram.

Es igualmente posible utilizar una resina del tipo fenilaldehydo que reacciona con el caucho, que hace subir la temperatura, soluble en el aceite, utilizada en combinación con un catalizador tal como óxido de cinc, que al calentarse, hace pasar la masa de caucho de la fase B a la fase C.

Se pueden incorporar diferentes tipos de modificaciones y de cargas. Así, se puede incorporar óxido de cinc, blanco mineral, arcilla y negro de humo como pigmentos de refuerzo o como carga. Se pueden añadir pigmentos coloreados. Se pueden utilizar plastificantes y ablandadores.

Como se ha dicho más arriba, no es necesario utilizar resinas que produzcan pegado. Sin embargo, se pueden incorporar, de preferencia en el caucho, cuando está en la fase B y antes de la vulcanización. De modo general, es preferible utilizar una resina que produzca pegado no ácido o escasamente ácido de manera que estorbe al mínimo la vulcanización, por ejemplo una goma-ester escasamente ácida ( que puede ser hidrogenada o no) y " Resine Nevillite" (una resina del tipo indenhidrogenado). En este caso, el producto adhesivo contiene dos tipos de agen-

249966



tes que producen pegado o aglutinante, la resina añadida y el  
caucho pastoso o líquido no convertido, que produce en cada uno  
ciertas características especiales. Sin resina mezclada, el ad-  
hesivo sensible a la presión tiene un agarre "suave"; por esto  
5 ha de entenderse que el adhesivo se puede alargar y se quita  
gradualmente de la superficie de la cual se retira, sirviendo  
de absorbedor de choque para soportar la fuerza de arranque,  
de modo que se puede quitar el adhesivo de la superficie de un  
papel sin rasgar, éste. La adición de resina hace el agarre menos  
10 bueno, alargándose menos el adhesivo. Se puede utilizar la resi-  
na en proporciones que lleguen hasta partes iguales de resina  
y de caucho o más, según el grado de amasado del caucho y la  
amplitud de la vulcanización.

Ejemplo 1.

15 Crepé de latex , 100 partes;  
Óxido de cinc, 5 partes;  
RPA Nº 2 (agente Peptonizante), una parte;  
Esencia de oleum, 212 partes;  
Tetrone-A (agente vulcanizador) 0,2 a 1,0 partes.

20 El RPA Nº 2 es una materia cerosa compuesta de 33 1/3 % de  
naftil-beta-mercaptano y de 66 2/3 % de hidrocarburo inerte dilu-  
yente (facilitando este último el peso y la manipulación). La  
esencia de oleum es un hidrocarburo petrolífero volátil disol-  
vente. El Tetrone-A es tetrasulfuro de dipentameten-tiuram.

25 Se amasa durante diez minutos el crepé de latex, se aña-  
de el RPA Nº 2 y el óxido de cinc y se combinan con el caucho  
continuando el amasado durante una hora. Una presión de vapor  
1,4 kgs/cm<sup>2</sup>. es conveniente, dando una temperatura de aproxima-  
damente 107 grados C. En este momento, la plasticidad a aumen-  
30 tado de modo que da aproximadamente 10% en el plástometro Scott

249966



(permaneciendo la muestra 24 horas a temperatura ambiente antes de hacer la medición). Se retira la masa plástica del amasador y se pone en un amasador cerrado (por ejemplo, un amasador Baker Perkins Mogul) y se mezcla durante dos horas con una presión de vapor de 1,4 kgs/cm<sup>2</sup>. en la camisa. El caucho es reducido entonces al estado pastoso (tal como se determina por el ensayo con el pulgar descrito más arriba) y se encuentra así en la fase B.

Se refrigera entonces la composición a temperatura ambiente haciendo pasar agua fría por la camisa del amasador y se añade esencia de oleum continuando la mezcla, hasta que el caucho esté disuelto. Se puede incorporar entonces el agente vulcanizador, o se puede hacer ulteriormente si el producto adhesivo (fase C) no ha de hacerse más que más adelante. El agente vulcanizador da lugar a la formación de gel en aproximadamente dos semanas a temperatura ambiente, y por consiguiente debe ser añadido previamente de modo razonable antes de la utilización.

La solución de caucho, en la cual es incorporado el agente vulcanizador, es extendida sobre una hoja de soporte (de papel o de tejido) para hacer el adhesivo en hoja, o sobre cualquier otra superficie deseada, después de lo cual se seca a 65 grados C y luego se cuece durante una hora a 126 grados C. El calentamiento expulsa el disolvente y lleva el caucho a la fase C, es decir, de hecho un adhesivo sensible a la presión que es mas cohesivo que adhesivo. Las propiedades dependen de la proporción de agente vulcanizador utilizado y se pueden modificar todavía cambiando los factores de temperatura y de tiempo de vulcanización; cuanto más largo es este tiempo y mas elevada la temperatura, menor es la aptitud para el pegado. Con 0,2 a 0,5 partes de Tetrone-A por 100 partes de caucho, y utilizando

249966



los factores de temperatura y de tiempo anteriores, el adhesivo pegajoso tiene mordiente. Con 0,6 a una parte de Tetrone-A, hay ausencia de mordiente, dada la firmeza del caucho y la adhesividad con un grado muy pequeño de poder de pegado. Este ejemplo muestra el caso en que el caucho de la fase B es pastoso, pero no ha sido tan energicamente mezclado que se haya licuado.

Ejemplo 2.-

Crepé de latex, 100 partes;

Oxido de cinc, 5 partes;

RPA Nº 2, una parte;

Tetrone-A, 0,5 a 1,5 partes;

Antioxidante, una parte.

Se amasa el caucho durante una hora, utilizando una presión de vapor de 1,4 kgs/cm<sup>2</sup>. introduciendo el óxido de cinc y el RPA Nº 2 al principio, después de lo cual la masa de caucho plástico se pone en un amasador cerrado, se calienta con una presión de vapor de 3,5 kgs. en la camisa y se mezcla durante 16 horas, después de lo cual se refrigera. Sino se utilizara el RPA Nº 2 u otro peptonizante, se precisarian varias horas de mezcla además y se precisaría un mayor gasto de fuerza por unidad de tiempo. El tratamiento dá caucho licuado, fluyendo el caucho a 65 grados C. Dada la naturaleza fuertemente plástica del caucho, incluso a temperatura ambiente, se puede aplicar facilmente sobre una base y se puede calandrar cómodamente sobre una superficie en hoja. Pero si se desea, se puede incorporar un disolvente (por ejemplo, esencia de oleum o eptano) para hacer una composición de revestimiento más fluida.

Se añade normalmente el antioxidante después de la refrigeración del caucho y se puede añadir con el agente vulcanizador. Un ejemplo del antioxidante del caucho es el aldol-alfa-



naftilamina ("Agerite white").

249966

Se incorpora el aceite vulcanizador poco antes de la vulcanización de manera que se evite la formación de gel que se produciría dejando reposar largo tiempo la mezcla. Sin embargo

5 si se forma gel, se puede volver la masa al estado plástico sirviéndose de un mezclador cerrado. Dado el estado muy fuertemente dividido del caucho, hay que utilizar una proporción más elevada de agente vulcanizador que en el ejemplo anterior, para llevar el caucho a la fase C. Esta combinación, de una  
10 mayor división y, por consiguiente, de una mayor vulcanización, entraña una duración más larga de envejecimiento para cualquier grado de poder de pegado. Basta calentar a 136 grados C durante 45 minutos a una hora para efectuar la vulcanización. El grado de poder de pegado es regulable haciendo variar estos factores  
15 de temperatura y de tiempo.

Ejemplo 3.- Se funden hojas ahumadas de caucho de crepe de latex, calentando durante 5 horas a 230-260 grados C, y entonces están en estado líquido, incluso después de refrigeración a temperatura ambiente. Se puede entonces, si se desea, convertir el caucho licuado resultante para llevarlo a la fase C (producto adhesivo sensible a la presión) añadiendo de 0,5 a 1,5 %  
20 de Tetrone-A y 5 % de óxido de cinc y calentando durante una hora a 126 grados C. Se puede vulcanizar el caucho del modo descrito en el ejemplo anterior.

Ejemplo 4.- Este ejemplo muestra la utilización de azufre y de un ultraacelerador para producir la vulcanización del caucho de la fase B, tal como el producido por el procedimiento de mezcla descrito en el ejemplo 2. Se añade el caucho, que contiene cinco partes de óxido de cinc por 100 partes de caucho (después de refrigeración) una de las mezclas vulcanizadas  
30

- 13 -

249966



siguientes (siendo las proporciones relativas a 100 partes de caucho) después de lo cual se vulcaniza a la temperatura y durante el tiempo indicados.

a. 2 % de disulfuro de dibutil antinuco (C-P-B)

5 2 % de dibencilamina (D-B-A);

0,23 % de azufre.

Vulcanización a 100 grados C durante 12 a 20 minutos.

b, 2% de "Tepidone".

1 % de difenil guanirina (D-P-G);

10 0,23% de azufre.

Vulcanización a 93 grados C durante 16 minutos.

c. 2 % de "Acrin" (un producto de condensación de exa-  
mtilen-tetramina y de benci-mercaptabenzotiazol);

1% de difenilguanirina (D-P-G);

15 0,25 % de azufre.

Vulcanización a 107 grados C durante 16 minutos.

Se ha comprobado que las combinaciones anteriores de ultra aceleradores y de un pequeño porcentaje de azufre con el óxido de cinc activador, permiten obtener un adhesivo sensible a la presión, vulcanizado, que es pegajoso de modo estable, sin que exista pérdida superior a aproximadamente 25 % del poder de pegado al cabo de un año a temperatura ambiente. Parece que en las condiciones consideradas, quedan en el producto adhesivo poco azufre libre que pueda provocar una postvulcanización y una pérdida de poder de pegado. Esta técnica particular no ha de ser confundida con una vulcanización ordinaria con azufre libre que daría, incluso utilizando aceleradores, un producto que contendría azufre no combinado que daría lugar a una pérdida rápida del poder de pegado.

30 Ejemplo 5.- La fórmula y la operación de mezcla son las

249966

- 3



5 mismas que en el ejemplo 2. Cuando se termina el tratamiento de  
mezcla el mezclador cerrado, se añade el agente vulcanizador y  
se aumenta la temperatura llevando la presión del vapor a 4,20  
kgs/cm<sup>2</sup>. después de lo cual se continua la mezcla durante una  
hora o un poco más de tiempo, vulcanizando así suficientemente  
el caucho para llevarlo a la fase C. Se introduce agua de re-  
frigeración en la camisa y se vuelve a llevar la mezcla a apro-  
ximadamente 38 grados C. Continuando la mezcla, se añade gradual-  
mente un disolvente (tal como esencia de oleum) en cantidad to-  
tal suficiente para dar un líquido de viscosidad conveniente  
para extenderlo o hacer un revestimiento. Pese al estado par-  
cialmente vulcanizado del caucho, esta técnica dá una disper-  
sión o una solución suave. Dejando reposar, puede dar un gel,  
pero se puede romper éste y restablecer el estado fluido por  
mezcla.

15 Se puede fácilmente recubrir con esta solución o disper-  
sión adhesiva cualquier base o soporte y, por evaporación del  
disolvente, resta un adhesivo sensible a la presión que es más  
cohesivo que adhesivo.

20 Se pueden preparar igualmente adhesivos dispersados en  
el agua. Se dispersa en el agua el caucho licuado, después de  
incorporación del agente vulcanizador (tal como Tetrone-A)  
utilizando un agente emulsificante apropiado tal como jabon  
hecho in situ por medio de hidróxido de potasio y de resina)  
después de lo cual se somete la dispersión a una temperatura  
de 65 grados C durante tres días manteniendola en un recipien-  
te herméticamente cerrado para impedir una pérdida de agua. Se  
puede utilizar una temperatura más elevada y un tiempo más bre-  
ve calentando la dispersión en un recipiente a presión.

30 Ejemplo 6.- Se puede utilizar el caucho licuado de la fase

- 15 -

249966 .3



B, que puede contener un disolvente volátil para aumentar todavía su fluidez, para preparar un soporte de tejido unificado para banda adhesiva sensible a la presión. En este caso, los factores que afectan al grado de vulcanización, pueden ser regulados de modo que el tejido unificado sea no pegajoso o sensiblemente no pegajoso, regulando la proporción del agente de vulcanización, la temperatura y el tiempo de la vulcanización.

Así, se puede refrigerar en el mezclador en caucho mezclado preparado como se indica en el ejemplo 2 y se añade una parte de antioxidante, dos partes de Tetrone-A y 50 partes de esencia de óleum (por 100 partes de caucho) continuando la mezcla para obtener una solución suave. Se impregna con la solución un tejido fibroso poroso, tal como papel, de toilette "Kraft", algodón, tejido de vidrio u otra sustancia en hoja apropiada, utilizada como soporte de la banda, después de lo cual se calienta a 65 grados C suficientemente para expulsar en una gran medida el disolvente, luego se puede cocer el tejido impregnado a 126 grados C durante una hora o más para dar un tejido unificado que es sensiblemente no pegajoso. La mezcla energética del caucho hace que sea más fácil de penetrar y que se necesite menos disolvente, lo que permite introducir una gran proporción de materias sólidas del caucho en el cuerpo en tejido. Esto es particularmente importante cuando se trata papel. La vulcanización subsiguiente del caucho in situ da un estado firme y cohesivo.

Se puede revestir entonces el tejido unificado, por un lado o por los dos, con la composición del ejemplo 2, por ejemplo continuando el calentamiento a 126 grados C durante 45 minutos, para vulcanizar el revestimiento y llevarlo a la fase C lo

249966



que da una tanda adhesiva sensible a la presión después del corte de la hoja en bandas de anchura deseada. Cuando el soporte no ha de ser revestido con un adhesivo sensible a la presión más que por un lado, se puede encolar el reverso con goma-laca. Esta goma laca puede ser aplicada comodamente en solución en el alcohol antes de la vulcanización. Este encolado del reverso da una superficie para la cual el adhesivo sensible a la presión tiene una afinidad limitada lo que facilita el desenrollamiento de la banda adhesiva de las bobinas.

Igualmente se puede hacer bandas adhesivas sensibles a la presión, revestidas por los dos lados, en las cuales se utiliza el adhesivo también sensible a la presión para unificar un papel fibroso u otro tejido que lleve los revestimientos adhesivos, Así, se puede utilizar la composición del ejemplo 2, a la cual se han incorporado 50 partes de esencia de oleum por 100 partes de caucho para saturar y recubrir por sus dos caras un papel fino y poroso, después de lo cual se calienta para expulsar el disolvente y se vulcaniza el caucho para llevarlo al estado C. La patente norteamericana número 2.206.899, del 9 de julio de 1940, describe un procedimiento y un dispositivo que sirve para impregnar y recubrir este papel.

Igualmente, se puede recubrir un soporte portador, por un lado con caucho en la fase B que está vulcanizado en un estado sensiblemente no pegajoso, y por el reverso, con caucho en la fase B que no está vulcanizado más que en la fase C pegajosa, siendo conveniente la penetración por los lados opuestos para unificar el soporte.

Se ha indicado anteriormente que la presente invención permite hacer adhesivos sensibles a la presión a base de caucho,

249966



que no son termoplásticos. Así, se puede calentar hasta 150 gra-  
dos C una banda adhesiva con revestimiento adhesivo sensible  
a la presión preparado como se ha indicado en el ejemplo 2 sin  
que se comprueben signos de reblandecimiento o de fusión del  
5 adhesivo. A una temperatura más elevada, hay un punto crítico  
para el cual el adhesivo se licua y no se condensa yarefrigerán-  
dose. Los adhesivos ordinarios anteriores, sensibles a la pre-  
sión, a base de caucho, que son mezclas de caucho bruto y de  
resina, tal como la colofonia o la goma ester y que pueden con-  
10 tener un pigmento o una carga tal como el óxido de cinc, funden  
en general entre 65 y 120 grados C ablandándose gradualmente  
a medida que la temperatura sube, hasta un punto de este inter-  
valo en que se funden y se hacen pastosos pero, al enfriarse  
vuelven a su estado normal, si el calentamiento no ha sido  
15 excesivo. El modo como se comportan los adhesivos anteriores  
procede de que el caucho no vulcanizado y la resina son termo-  
plásticos. El adhesivo según la invención presenta, por consi-  
guiente, ventajas cuando puede hacerse o se está seguro de que  
será sometido a temperaturas elevadas que vayan hasta aproxima-  
20 damente 150 grados C y cuando se desea que el adhesivo conserve  
su potencia de cohesión y no se ablande.

El adhesivo según la invención presenta igualmente la ven-  
taja sobre los realizados anteriormente a base de caucho, de te-  
ner una duración mucho más larga de envejecimiento, haciendo la  
25 vulcanización del caucho y la ausencia de resina (cuando no se  
utiliza) más resistente el adhesivo al efecto de deterioro debi-  
do a una exposición prolongada al aire, al calor y a la luz del  
sol.

El adhesivo es igualmente mucho más resistente a los  
30 efectos de los líquidos y de los vapores de un género que disuel-

249966



ve o hace hinchar el caucho no vulcanizado; por ejemplo, los productos petrolíferos. Se puede por consiguiente utilizar ventajosamente sobre bandas adhesivas que son expuestas a la acción de aceites de petróleo o de lubricante.

5 Por estas razones, se puede utilizar este adhesivo para hacer cintas en la electricidad.

Se puede hacer el adhesivo según la invención en forma de hojas, sin servirse del disolvente. Así, se puede calandrar o extender sobre una hoja de soporte la composición del ejemplo 2 sin servirse de un vehículo disolvente a causa del estado fuertemente plástico del caucho seguido de una vulcanización para hacer el adhesivo sensible a la presión de la fase C sobre el soporte in situ. Dado que no hay disolvente que expulsar, el revestimiento adhesivo resultante es más denso y más continuo y, evidentemente, se realiza una economía y se evitan los peligros de incendio que resultan de la utilización de los disolvente del caucho.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a los tejidos flexibles tratados y a una hoja adhesiva sensible a la presión perfeccionados, que adoptan convenientemente la forma de una cinta adhesiva y que tienen un soporte tratado flexible provisto de un revestimiento de una materia adhesiva normalmente pegajosa y sensible a la presión. La invención persigue igualmente procedimientos de fabricación. El soporte o tejido está constituido por una materia porosa afieltrada o tejida, tal como papel o tela que han sido tratados por impregnación o encolado con una composición no higroscópica de caucho y de resina insoluble en el agua, composición que es vulcanizada in situ de una manera particular, que une entre sí las fibras de manera que refuerza el tejido o soporte y lo hace

249966



más tenaz y más resistente a la quebradura y al rasgamiento, y que, al mismo tiempo, le confiere otras características deseables sin dar sin embargo al tejido o soporte una rigidez inconveniente.

5            Conforme a este respecto de la presente invención, una hoja flexible está formada de un tejido fibroso poroso tratado con una composición vulcanizada de caucho y de resina que penetra en dicho tejido y que es elegida para pegar las fibras, comprendiendo dicha composición un acelerador orgánico de  
10            autovulcanización y un activador para dicho acelerador, siendo dicha composición de caucho y de resina vulcanizada in situ lo que tiene por efecto mejorar las propiedades de resistencia al envejecimiento y de resistencia al calor, al mismo tiempo que la resistencia mecánica del tejido.

15            Este aspecto de la presente invención persigue igualmente una hoja (o cinta) adhesiva flexible que tiene un soporte de papel poroso tratado con una materia de impregnación, formada esencialmente de una mezcla vulcanizada in situ de caucho troceado mezclado con una resina conveniente capaz de aumentar el  
20            pegado de las fibras del papel y utilizar en una proporción de aproximadamente 25 a 400 partes por 100 partes de caucho, de un acelerador orgánico de auto-vulcanización del tipo polisulfuro de tiuram y de un activador para este último cuerpo, y de un adhesivo sensible a la presión, normalmente pegajoso,  
25            del tipo caucho-resina unido directamente al soporte y fijado sobre el mismo por la materia de impregnación, aumentando la presencia del acelerador la duración de envejecimiento del adhesivo.

30            Tejidos tratados, preparados conforme a la invención, pueden ser utilizados para aplicaciones diversas, por ejemplo

249966



como soporte para cintas adhesivas, como cinta eléctrica, como base de un cuerpo artificial, como guarnición. etc.

El control de la elasticidad, de manera que se puedan obtener materias en hoja que puedan estirarse y comprendidas entre las que no presentan ninguna elasticidad y las que tienen una elasticidad elevada, es una característica importante. Haciendo variar la técnica de vulcanización, se puede realizar una gran variación de proporciones de los componentes para obtener grandes variaciones en las propiedades y por consiguiente productos de tipos diferentes para usos diversos.

Una característica de este aspecto de la invención es la realización de una cinta-mascara perfeccionada destinada a ser empleada en la pintura y, por ejemplo, en la pintura de los automóviles con pistola. Tal cinta adhesiva tiene habitualmente un soporte de papel rizado y debe poderse estirar con el fin de que se le pueda adaptar a contornos o superficies irregulares o curvas; ha de presentar también una característica de estirado estable (siendo dicha cinta relativamente no elástica) de manera que no tienda a retirarse cuando se la alarga para seguir un contorno curvo. El soporte ha de absorber los disolventes de las lacas con el fin de que reduzca al mínimo la circulación de éstas, oponiéndose a la vez a la penetración en una medida que produciría la separación del revestimiento adhesivo cuando la cinta es separada de la pieza trabajada. La cinta ha de ser flexible y poseer el "tacto" conveniente para facilitar la aplicación sobre la pieza trabajada. Ha de poseer una buena resistencia a la tensión y al rasgamiento no siendo a la vez demasiado tenaz para que resulte difícil de aplicar sobre las superficies a pintar. Ha de resistir igualmente al deterioro cuando la superficie barnizada o revestida es

249966



colocada en una estufa de cocción y no ha de producir mancha sobre la superficie subyacente. Estas propiedades de una buena cinta-mascara y otras propiedades que comprenden el interes en una resistencia prolongada al envejecimiento y la conservación sin modificación en condiciones atmosfericas y climáticas variables, son conocidas por los técnicos; la presente invención constituye un perfeccionamiento notable de lo que era actualmente conocido.

Otra característica es la realización de una cinta sensible a la presión que comprende un soporte de papel rizado que es tratado para resistir al hendido, al rasgamiento y a la esfoliación, siendo a la vez elástico y susceptible de estirarse siendo así dicha cinta adhesiva resistente y tenaz y pudiendo rodear un cierto número de objetos para unirlos estrechamente entre sí. Tal cinta encuentra su aplicación, por ejemplo, en el enrollamiento de bobinas y en la unión de un cierto número de pastillas de jabón o de botellas o incluso de otros objetos que han de ser vendidos por grupos de varias unidades.

El soporte es un buen aislante de la electricidad y la materia de impregnación no debe hacerse corrosiva con el uso, lo que permite realizar una cinta adhesiva de alta calidad para la electricidad.

Otros objetos, ventajas y características de este aspecto de la invención aparecerán en el curso de la descripción que se hará ahora.

La composición que la solicitante utiliza para tratar el soporte, está compuesta esencialmente de una mezcla fundida de caucho troceado con una resina conveniente que aumenta la acción de pegado sobre las fibras del soporte (tejido o papel por ejemplo) para unirlas firmemente entre sí y para impedir

249966



que sean simplemente envueltas en el caucho; la composición comprende además un tipo particular de agente de vulcanización y un activador para dicho agente. Puede ser previsto un pigmento reforzador para aumentar la cohesión y la resistencia a la tensión, pero no es indispensable. Se pueden añadir también diversos agentes modificadores, por ejemplo cargas, plastificantes, reblandecedores, antioxidantes, etc; después de impregnación del tejido con la composición citada dispersada en un vehículo volátil, se calienta convenientemente dicho tejido para expulsar el vehículo y para vulcanizar el caucho. Se le puede recubrir luego por una cara, o por las dos caras, con cualesquiera otros revestimientos deseados, por ejemplo con un revestimiento adhesivo sensible a la presión tal como un revestimiento del tipo caucho-resina. Cuando se recubre por un solo lado, como es el caso en la fabricación de cintas mascaras, el dorso del tejido tratado (o del papel) es de preferencia recubierto en primer lugar con un encolado que es inactivo respecto a la materia adhesiva para facilitar el desenrollado de la cinta adhesiva de los rodillos. Otros detalles serán dados en la descripción que sigue.

La vulcanización satisfactoria de una mezola fundida de caucho troceado y de resina distribuida entre las fibras del tejido, para la obtención de resultados mejorados con relación a un tejido tratado en el cual la materia de impregnación caucho-resina no está vulcanizada, no ha sido realizada hasta ahora, a conocimiento de la solicitante. Los ensayos anteriores no han tenido éxito porque la resina y las fibras han actuado de tal manera que la vulcanización no se producía en una medida apreciable en las condiciones que el tejido impregnado podía tolerar. Dicho de otro modo, la vulcanización depen-

249966-3A



de de la temperatura y de la duración y no se había podido en-  
contrar ninguna combinación de temperatura y de tiempo que pro-  
dujera la vulcanización sin deteriorar el caucho ( y a menudo  
la resina) en una medida tal que el tejido se reblandecía y se  
5 hacia menos resistente de lo que hubiera sido sino se hubiera  
intentado efectuar una vulcanización. Un calentamiento más in-  
tenso producía la resinificación del caucho y hacía el tejido  
rígido y quebradizo. Estos ensayos anteriores comprendían la  
utilización con el azufre de un agente acelerador y de un activa-  
10 dor, haciéndose estas adiciones para intentar vencer la difi-  
cultad, pero sin éxito. Se han supuesto por consiguiente duran-  
te largos años que la vulcanización de tejidos impregnados de  
caucho y de resina era imposible y no tenía perspectivas indus-  
triales.

15 La solicitante ha descubierto y puesto a punto una tec-  
nica de vulcanización que ha dado resultados inesperados y que  
hace posible una vulcanización satisfactoria en condiciones  
prácticas que tiene un valor industrial dado que las ventajas  
obtenidas compensan con exceso el gasto suplementario de tal  
20 tratamiento del tejido.

El descubrimiento de la solicitante consiste en el he-  
cho de producir la vulcanización por utilización de un acele-  
rador orgánico de autovulcanización; ha de entenderse por esto  
un tipo de acelerador orgánico que ofrece una buena vulcaniza-  
25 ción (en presencia de un activador, tal como el óxido de cinc)  
en masas de caucho exentas de azufre. El tipo preferido está  
representado por los aceleradores al polisulfuro de tiuram co-  
nocidos con las denominaciones "Tetrone-A" (tetrasulfuro de di-  
penta-metil-tiuram) y de "Tuads" (bisulfuro de tetrametil-tiuram).

30 Estos aceleradores ponen en libertad una forma de azufre

249966



que nace durante el procedimiento de vulcanización, forma de  
azufre que se combina inmediatamente con el caucho y que, por  
una razón desconocida de la solicitante, produce la vulcaniza-  
ción con combinaciones temperatura-tiempo que no afectan de  
5 manera perjudicial la combinación caucho-resina. Tal vulcani-  
zación, en lugar de producir un papel (o una tela) impregnado,  
de resistencia mecánica reducida y reblandecido o rígido y  
quebradizo, como en los ensayos anteriores, ofrece un tejido  
tratado que posee sensiblemente flexibilidad tan buena, con  
10 una resistencia mejorada a la tensión, por comparación con un  
tejido impregnado con la misma combinación caucho-resina, pero  
sin vulcanización de la misma composición.

Por caucho "troceado" o "deshilachado" la solicitante  
quiere designar un caucho que ha sido trabajado de manera que  
15 el "nervio" sea reducido y que el caucho se haga menos elástico  
más plástico y más penetrante. Se puede conseguir este resulta-  
do por un tratamiento mecánico en presencia de calor y de aire  
(oxígeno) tal como, por ejemplo, una trituración en un tritura-  
dor de caucho y en un mezclador. La oxidación desempeña una mi-  
20 sión necesaria en el proceso de troceado; se acompaña de desa-  
gregación y de rotura de las partículas de caucho y probablemen-  
te de despolimerización o de degradación de las moléculas de  
caucho o macromoléculas. Cualesquiera que puedan ser el meca-  
nismo y la naturaleza del cambio el caucho troceado permite rea-  
25 lizar una impregnación hasta el núcleo del tejido y obtener  
así un tejido tratado flexible. El grado de troceado que es ne-  
cesario depende de la porosidad del tejido. Una tela o un papel  
delgado flojo (como en el producto conocido con el nombre de  
"Troya Tissue" no requieren más que un pequeño grado de rela-  
30 ción al tejido de servilletas (tejido de esponja). La resina

- 25 -

249966



mezclada plastifica más el caucho y reduce la viscosidad de sus soluciones; ayuda al pegado de las fibras del tejido.

5 Para facilitar el troceado del caucho con el esfuerzo más pequeño, se pueden utilizar agentes pépticos tales como por ejemplo el R.P.A. nº 1 (sal doble de cloruro de cinc y de fenilhidracina) o el naftil-beta-mercaptano que, aparentemente, actúan como catalizadores de oxidación y facilitan la despolimerización. Basta una pequeña cantidad, tal como menos del 1 por 100 de caucho para conseguir resultados notables.

10 El soporte fibroso puede ser no tejido, como por ejemplo guata, un fieltro o papel. Cualquier tipo de hoja en papel o en sustancia análoga al papel puede ser utilizada si es suficientemente esponjosa, absorbente o porosa para permitir la penetración por el encolado o por la composición de impregnación y para conseguir como resultado las propiedades requeridas, ya sea por un lado del papel, ya sea en toda su masa. El papel puede estar formado en su totalidad o en parte por fibras de madera de cuerda o de trapo o de cualquier otra materia fibrosa, natural o sintética, tal como el acetato de celulosa, el vidrio etc.

15 El papel de celulosa, que ha sido acetilado, se puede utilizar.

25 Se pueden utilizar también soportes tejidos, por ejemplo tela formada de hilos o de fibras de algodón, de lana, de cañamo, de derivados de la celulosa, del producto conocido con el nombre de "nylon", de vidrio, etc. Un ejemplo de una tela que puede ser impregnada y que ofrece un tejido bien tratado conveniente para la formación de un soporte de cinta adhesiva o de un soporte para cinta eléctrica, es un popelin blanco que tenga de 12 a 22 hilos por cm<sup>2</sup>.

30 Por "tratado" la solicitante entiende indicar que el

249966



papel o la tela ha sido impregnado o saturado con una materia que une o suelda las fibras entre si, de tal manera que el soporte no se rasgue o que las fibras no se relajen bajo la acción del esfuerzo ejercido por el revestimiento adhesivo normalmente pegajoso y sensible a la presión cuando se desenrolla de bobinas o cuando se separa de superficies sobre las cuales ha sido temporalmente aplicado; en otros términos, el "tratamiento" de que se trata aquí produce una "unidad" de fibras que impide la destrucción de la "unidad" del soporte por efecto de la atracción del adhesivo.

Por "normalmente" pegajoso y sensible a la presión" la solicitante entiende decir que en las condiciones atmosféricas ordinarias el adhesivo está estabilizado en un estado tal que no es necesario activarlo por medio de disolventes, del calor o de cualquier otra manera para asegurar una buena adherencia sobre las superficies contra las cuales puede ser apretada la cinta adhesiva con el resultado de una unión adhesiva energética a la superficie resistente a un esfuerzo de separación, si este esfuerzo no es superior a la presión necesaria para obtener la adherencia. Además, se ha realizado una capa adhesiva en la cual el adhesivo posee una cohesión tal en lo que concierne a la adherencia, y está tan fuertemente unido a su soporte que la hoja adhesiva puede ser apilada o enrollada sobre si misma sin arrancarse durante la separación o el desenrollamiento para el empleo y que pueda ser separada en estado de ser vuelta a utilizar, de las superficies (que no poseen una afinidad química especial para el adhesivo) sobre las cuales ha podido estar temporalmente aplicada, todo ello sin arranque de la materia adhesiva.

El papel puede ser rizado, gofrado, repujado o estampado,



moldeado o tratado de cualquier otra manera para presentar rugosidades u ondulaciones que aseguren la extendibilidad, así como una superficie de contacto interrumpida lo que, en el caso de un producto adhesivo en hojas, facilita el desenrollamiento de las bobinas y la retirada de pilas de hojas o de las superficies a las cuales el producto ha podido ser aplicado temporalmente, facilitando a la vez la conformación de la hoja adhesiva a contornos o a superficies curvas o irregulares sobre las cuales ha de ser aplicada. Para comodidad, los papeles de los tipos considerados serán designados en adelante en su conjunto con la expresión "papel rizado". La composición de tratamiento o de "unificación" es flexible y puede alargarse; no contraría las características citadas. Puede impregnar el papel rizado sin que se produzca una pérdida del alargamiento inicial de dicho papel, lo que es una característica importante. Según la técnica empleada, el soporte puede tener un alargamiento más o menos pronunciado. La combinación de caucho troceado y de resina hace habitualmente el soporte relativamente no elástico, pero llevando la vulcanización suficientemente lejos, es posible obtener grados diversos de elasticidad entre límites bastante separados. Un papel de servilletas rizado, formado de fibras de madera altamente purificadas, puede ser utilizado ventajosamente. Tal papel puede tener un alargamiento de 25 por 100 por ejemplo y pesar aproximadamente 11 kgs. 300 por resma; se ha comprobado que daba buenos resultados para la confección de cintas-mascaras. Se puede rizar el papel para que posea un alargamiento en los dos sentidos.

Un papel unido no rizado se puede utilizar cuando no se desea el alargamiento o éste no es necesario; este papel puede ser por ejemplo, un papel Kraft.



249966

5 Cualquier tipo de papel o de hoja de una materia análoga al papel, puede ser utilizado si es suficientemente poroso o absorbente para permitir una impregnación conveniente tendente a la unificación deseada; este papel se puede hacer en todo o en parte de fibras de madera, de cuerda o de trapo, o de cualquier otra materia fibrosa, natural o sintética, conveniente para la fabricación de hojas flexibles delgadas que tengan una porosidad y una resistencia a la tensión apropiadas.

10 Se puede fabricar estos tipos de papel particularmente delgado tratado y conveniente para el objeto perseguido, utilizando papel producido por medio de una fibra del tipo de la fibra de cañamo. Un ejemplo de la misma es el "Flexrope", papel con cien por cien de cordaje fabricado por medio de cordaje regenerado y caracterizado por una gran longitud de fibra, una textura floja, una resistencia elevada a la tensión y una gran uniformidad. Otro ejemplo es el "tejido de Troya" fabricado a partir de fibras de cañamo de Manila y caracterizado por el hecho de que las fibras se encuentran en gran parte en una misma dirección, lo que hace que se puedan obtener cintas que tienen  
15 una resistencia elevada a la tensión en el sentido longitudinal y una elevada resistencia transversal al rasgamiento. La "Dextilosa" es un papel con fibra de cañamo de Manila que tiene sensiblemente la misma resistencia elevada a la tensión en el sentido longitudinal y la elevada resistencia al rasgamiento en el sentido transversal.  
20  
25

30 El caucho es de preferencia crepé de latex, pero se pueden utilizar hojas ahumadas o caucho regenerado. Dado que el caucho regenerado contiene habitualmente óxido de cinc, se puede reducir la cantidad de óxido de cinc añadida, cuando se emplea aquel o incluso suprimir esta sustancia. Se puede sustituir

- 29 -

249966



la totalidad o parte del caucho natural por cauchos equivalentes sintéticos o artificiales vulcanizables y por resinas análogas al caucho.

5 La resina ha de ser compatible con el caucho ( a la vez antes y después de la vulcanización) de manera que forme con él una mezcla homogénea. Debe mejorar el pegado de las fibras del tejido. Sino se emplea resina, las fibras del tejido se pueden encontrar encueltas en el caucho, pero no unidas o pegadas entre si. La resina debe ser insoluble en el agua con  
10 el fin de que el tejido tratado resista a la humedad y al agua y que no sea hidroscopico. La tecnica de vulcanización permite utilizar tanto resinas sólidas como resinas liquidas. Sin la vulcanización, una resina líquida daría una materia de impregnación demasiado blanda y falta de cohesión, especialmente cuando el caucho está sumamente troceado, pero la vulcanización del  
15 caucho puede ser utilizada, conforme a la invención, para afirmar el caucho hasta el punto de obtención de la calidad de cohesión deseada para la materia de impregnación.

20 En general, los limites utiles de la cantidad de resina son de 25 a 400 partes en peso de caucho. La proporción óptima depende del tipo de producto deseado, del grado de troceo del caucho troceado, de la proporción de pigmento de refuerzo que puede ser utilizado, del grado de vulcanización, del tipo de resina, del tipo de tejido, de la presencia de modificadores,  
25 etc. Además en la producción de cinta adhesiva por ejemplo, si se aplica directamente un adhesivo caucho-resina al tejido tratado en contacto con la materia de impregnación, la proporción resina-caucho de la materia de impregnación no ha de diferir demasiado de la del adhesivo porque, si fuera de otro modo,  
30 se produciría una migración de la resina provocando una gran

249966



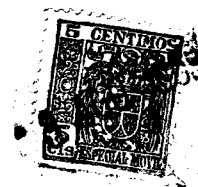
variación del grado de poder de pegado del adhesivo después que la cinta adhesiva haya sido abandonada en reposo durante un lapso de tiempo apreciable. Se puede evitar tal migración interponiendo una película (de goma-laca por ejemplo) que forme barrera entre el papel tratado y el revestimiento adhesivo, pero esto es inútil cuando se adopta una proporción conveniente resina-caucho. Además, el límite superior de la proporción de resina está determinado por la necesidad de obtener un tejido flexible tratado que tenga una buena resistencia. Si se emplea resina sólida, una proporción demasiado elevada produce rigidez y fragilidad, mientras que una proporción demasiado elevada de resina fluida determina una cohesión inadecuada que no puede ser superada por una vulcanización más a fondo.

Ejemplos de resina sólida apropiada son la colofonia (que puede ser colofonia de goma o colofonia de madera), goma-eter, colofonia hidrogenada, goma-eter hidrogenada, resina de Bamar, copal, cumarona, el producto conocido con el nombre de "Nevillite resin" (un polímero de cicloparafina) y una resina fenol-aldehído soluble en el aceite y que se endurece con el calor que se solidifica durante el calentamiento del tejido impregnado. Se pueden dar como ejemplos de resinas líquidas los productos denominados "Hercolyn" (abietato de metilo hidrogenado), "Abalyn" (abietato de metilo) y "Vistac" (polímero de isobutileno que es viscoso y pegajoso). Se pueden utilizar mezclas de dos o más de las resinas citadas.

La colofonia es una resina preferida, en particular cuando se utiliza conjuntamente con el óxido de cinc, en cuyo caso la mezcla de la materia de impregnación tiene por efecto provocar el "endurecimiento" de la colofonia por el óxido de cinc, gracias a lo cual el abietato de cinc es producido, constitu-

- 31 -

249966



yendo este cuerpo la verdadera resina utilizada para tratar o "unificar" el tejido. Aunque la solicitante prefiera endurecer la colofonia in situ durante el tratamiento, se la puede endurecer previamente por tratamiento con óxido de cinc, etc. La cantidad de óxido de cinc consumida por la reacción, cuando es llevada hasta su consumación, no es superior a ocho partes aproximadamente en peso por 100 partes de colofonia. Otros óxidos básicos pueden ser utilizados en lugar del óxido de cinc o con él para formar resinatos insolubles. Así es como una pequeña cantidad de cal ( de preferencia cal hidratada) puede ser incorporada durante la mezcla; se puede utilizar también una pequeña cantidad de magnesia. La proporción preferida de colofonia para la fabricación de soportes para cintas mascaras y otros productos análogos es de 75 a 175 partes por 100 partes de caucho.

Tanto el abietato de cinc como la colofonia tratada por la cal (abietato de calcio) actúan como activadores para el acelerador y hacen inútil la presencia de óxido de cinc libre o de otro activador cuando se utilizan estas colofonias endurecidas, aunque en ciertos casos la adición de un activador pueda ser deseable o útil.

Cuando se utiliza el óxido de cinc como activador, la proporción mínima necesaria es de aproximadamente 5 partes por 100 partes de caucho. Esta cantidad actúa incluso si el óxido de cinc reacciona con la colofonia para formar abietato de cinc.

La utilización de una proporción de óxido de cinc superior a la que es necesaria para la obtención de los resultados indicados más arriba, es deseable en general para aumentar la fuerza de cohesión de la materia de impregnación por el efecto de

249966 - 3



pigmento reforzador y para aumentar igualmente la resistencia a la tensión, las propiedades de envejecimiento del tejido tratado y, finalmente, para dar opacidad al producto, El límite útil superior es de aproximadamente 400 partes por 100 partes de caucho, y la proporción óptima depende del tipo de soporte que se trata de hacer. Para un tipo flexible y suave de soporte, la proporción ha de ser mantenida pequeña. En el caso de soportes para la confección de cintas mascararas y otras aplicaciones análogas, la proporción preferida es de 50 a 125 partes por 100 partes de caucho.

Se pueden utilizar otros pigmentos reforzadores. La arcilla denominada "Dixie Clay" puede ser utilizada casi en las mismas condiciones que el óxido de cinc. En el caso del negro de humo, el límite superior de utilización es generalmente 50 partes por 100 partes de caucho y, habitualmente, es preferible no rebasar 10 partes. Puede utilizarse cargas inertes tales como el blanco de Meudon en una medida limitada. Estas materias no actúan como activadores y es preciso utilizar concurrentemente óxido de cinc u otro activador.

Ejemplo 1.- Este ejemplo ilustra particularmente el caso de una materia de impregnación y de una técnica de tratamiento de unificación conveniente, por ejemplo para la fabricación de soportes para cintas mascararas, pero se describirán también variantes para indicar posibilidades diversas que incluyen la presente invención.

Se preparan dos masas mezcladas distintas destinadas a ser unidas poco antes del tratamiento del tejido, masas que tienen la composición siguiente en partes en peso:

Solución caucho-resina.

Crepé de latex, 100 partes;

- 33 -



249966

Colofonia, 160 partes;

Oxido de cinc, 100 partes;

Beta-naftol (antioxidante facultativo), una parte;

Eter de petroleo (disolvente carburado volatil del petroleo que pasa entre 152 y 218 grados), 200 partes.

Solución de vulcanizador:

«Tetrone-A» (tetrasulfuro de dipentametileno-tiuram), 5 partes;

Crepé de latex, 3 partes;

Eter de petroleo, 24 partes.

Se prepara la solución caucho-resina moliendo el caucho y el óxido de cinc durante 30 minutos a una temperatura comprendida entre 65 grados 5 y 71 grados aproximadamente. Se retira luego la hoja resultante y se coloca en un mezclador interno (tal como el conocido con el nombre de «Baker Perkins Mogul») en cuya camisa calentadora circula vapor a la presión de 2,8 kgs/cm<sup>2</sup>. y que se ha dejado calentar previamente.

Se añade una pequeña porción de colofonia (por ejemplo de 10 a 25 por 100) para asegurar una lubricación y un pequeño consumo de fuerza motriz y se mezcla la masa durante 8 a 10 horas aproximadamente o hasta que haya sido llevada a una consistencia semifluida. Pueden no añadirse la colofonia durante esta fase de preparación, pero de ello resulta un aumento del gasto de fuerza motriz; una proporción incluso más grande, o la totalidad de la colofonia puede ser añadida pero en este caso, el tiempo necesario para la obtención del mismo grado de preparación del caucho se ve considerablemente aumentado.

Se añade el resto de la colofonia, teniendo cuidado de añadirla lentamente para evitar una formación exagerada de espuma producida por el agua desprendida en el curso de la reacción

249966



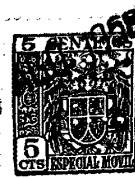
entre la colofonia y el óxido de cinc y se continua la mezcla durante otra hora. Se añade entonces el Beta-naftol (si es que se emplea), se detiene la circulación de vapor y se introduce agua de refrigeración en la camisa de circulación del mezclador. Se añaden luego el éter de petroleo continuando la mezcla durante media hora o hasta que la mezcla sea homogénea. Se puede extraer entonces la solución resultante y conservarla hasta el momento de su utilización.

Se prepara la solución del vulcanizador mezclando la «Tetrone»<sup>A</sup> y el caucho y haciéndoles disolventes en el éter de petroleo. Este procedimiento facilita la mezcla del vulcanizador con la solución caucho-resina.

Se mezcla la solución del vulcanizador con la solución caucho-resina inmediatamente antes de la utilización de esta última para el tratamiento del tejido, porque la solución compuesta comienza a formar un gel al cabo de algunas horas, incluso a temperaturas ambiente. Se puede impregnar la materia fibrosa en hojas por medio de la solución de impregnación por cualquier medio apropiado que determine el depósito de una cantidad suficiente de materias sólidas en el interior de la estructura fibrosa para producir una «unificación» conveniente.

Se puede adoptar un procedimiento de saturación directa sobre las hojas ordinarias de poca densidad (compresibilidad elevada). Se hace pasar la hoja a través de la solución de impregnación hasta que haya pasado completamente, luego entre dos rodillos prensadores para quitar de la superficie la cantidad en exceso no deseable. Una variante del procedimiento, cuando la hoja es más densa, consiste en efectuar una primera saturación con una solución diluida (obtenida por dilución de la solución de impregnación de base dada en el ejemplo precedente, de 20

249966



a 30 por 100 por adición de una cantidad suplementaria de disolvente) de manera que se produzca una penetración íntima, en secar, y luego en efectuar la impregnación con la solución de impregnación normal como se ha descrito más arriba.

5                    Cuando la hoja es extremadamente delgada y porosa, se consiguen resultados satisfactorios haciéndola pasar entre dos rodillos horizontales, el rodillo inferior sumergido en la solución de impregnación, de manera que se aplique ésta directamente sobre un lado. La solución es arrastrada a través de la  
10 hoja por capilaridad. Los rodillos están regulados de manera que el exceso de solución de la cara superior de la hoja sea eliminado, pero que la cara inferior sobre la cual se aplica directamente la solución sea un poco más densa que la otra y reciba un ligero exceso, constituyendo esta cara, por ejemplo  
15 en la fabricación de una cinta adhesiva, de preferencia, el anverso en la cinta terminada.

                  Cuando se utiliza papel relativamente pesado, un procedimiento cómodo consiste en aplicar una solución diluida en el lugar del papel (en el caso de la fabricación, por ejemplo,  
20 de una cinta adhesiva, este es el lado que debe recibir el revestimiento adhesivo) y en aplicar luego la solución normal sobre el reverso o cara posterior. Este modo operativo tiene por efecto arrastrar el aire antes de la utilización, de la solución más concentrada. Un artificio un poco semejante  
25 consiste en hacer flotar el papel en la superficie de la solución de impregnación y luego sumergirlo antes de que haya abandonado el baño de impregnación.

                  La cantidad mínima de sólidos (es decir, de los ingredientes de las fórmulas anteriores, con exclusión del disolvente)  
30 te) que ha de ser introducida en el tejido o en el papel, de

249966



pende de la porosidad de estos y, en la fabricaci3n de cinta adhesi-  
va, de la fuerza de adherencia del revestimiento adhesivo utilie-  
zado. En lo que concierne a este 3ltimo factor, es evidente que  
cuanto mayor es la fuerza adhesiva del revestimiento, m3s grande  
5 es la fuerza que tiende a hendir el soporte o a separar fibras  
cuando se desenrolla la cinta adhesiva de las bobinas o cuando  
se toma en pilas de hojas o incluso cuando se separa de las su-  
perficies sobre las cuales ha estado temporalmente aplicado. En  
el caso de cinta adhesiva destinada a servir de m3scara, o para  
10 otras aplicaciones que requieren un adhesivo energico, un sopor-  
te de papel debe contener habitualmente m3s de una parte en pe-  
so de materias s3lidas de impregnaci3n por parte en peso de pa-  
pel. En el caso de papeles muy porosos, la proporci3n deseada  
puede alcanzar dos a uno. Este se refiere a la cantidad en la  
15 hoja. En general, este n3mero es muy proximo a la cantidad to-  
tal de materias s3lidas de impregnaci3n por que habitualmente  
no hay m3s del 10 por 100 del total en el exterior (principal-  
mente en el reverso), aunque para aplicaciones especiales pue-  
de ser utilizado un recubrimiento exterior mayor sobre una de  
20 las caras o sobre las dos. A este proposito, ha de mencionarse  
que variaciones en la proporci3n de disolvente afectan al peso  
de materias s3lidas incorporadas en la hoja fibrosa. Una canti-  
dad demasiado peque1a de disolvente da una viscosidad demasia-  
do grande para una buena penetraci3n y, una cantidad demasiado  
25 grande de dicho disolvente produce una diluci3n indeseable, en  
cuyo caso no resta sobre la hoja una cantidad suficiente de ma-  
terias s3lidas.

Despues de la impregnaci3n, se suspende la hoja de tejido  
o de papel sobre escurridores y se la hace pasar a trav3s de  
30 una estufa de secado para eliminar el disolvente y vulcanizar

249966



el caucho. Se pueden adoptar diversas combinaciones de tiempo y de temperatura para obtener resultados sensiblemente equivalentes. Un tratamiento en la estufa durante 12 horas a 76 grados C. dá buenos resultados. Elevando la temperatura hasta  
5 120 grados aproximadamente, se ha juzgado conveniente un periodo de calentamiento de tres horas. Tales combinaciones de temperatura-tiempo, no deterioran el caucho y producen una vulcanización conveniente que fortalece el caucho; realizan una mejora marcada de las propiedades del tejido "unificado".  
10 Como se ha dicho mas arriba, esto constituye una característica esencial de la invención.

En lo que concierne al tipo de fórmula dada más arriba, se obtiene una pequeña ventaja de vulcanización con menos de una parte de "Tetrone-A" por 100 partes de caucho y se precisa  
15 por lo menos de 1,5 partes a 2 partes, en general, para obtener resultados que justifiquen claramente el gasto del tratamiento de vulcanización. En efecto, existen pocas pruebas de que la vulcanización se produzca cuando se emplea menos de una parte de "Tetrone-A" y se precisa en general de 1,5 a 2 partes  
20 para producir un aumento apreciable en la resistencia a la tensión y en las propiedades de envejecimiento. En los límites inferiores de proporción de vulcanizador, el caucho troceado no recupera suficientemente sus propiedades para impedir que el tejido tratado (por ejemplo papel rizado) posea la característica  
25 de alargamiento "a muerte" que se puede desear.

Con 6 partes de "Tetrone-A" por 100 partes de caucho, se comienza a obtener la elasticidad á un grado que puede ser comprobado claramente y, con diez partes aproximadamente, el tejido unificado (papel rizado por ejemplo) es completamente elástico.  
30 Reduciendo considerablemente la proporción de colofonia y aumen-

249966



tando la proporción de óxido de cinc (pigmento) se produce un aumento más rapido de la elasticidad con el aumento de la proporción de vulcanización y viceversa.

5 La incorporación de azufre, con o sin adición de otro acelerador que el acelerador de auto-vulcanización, puede dar resultados deseables en ciertos casos, lo mismo que la adición de otro acelerador sin adición de azufre, pero en general se ha comprobado que estos artificios no mejoraban de una manera apreciable la técnica básica.

10 En la fabricación de hojas o de cintas adhesivas ordinarias revestidas por un solo lado, el reverso está provisto de preferencia de un revestimiento de encolado de tal naturaleza que hace facil el desenrollamiento, sin arranque o rasgamiento por adherencia, de bobinas no provistas de guarniciones, impidiendo que el revestimiento adhesivo se encuentre unido demasia-  
15 do firmemente al reverso del soporte adyacente en contacto con él. El encolado considerado es aplicado generalmente al reverso del soporte impregnado después de la vulcanización. Un encolado preferido está constituido por goma-laca que se puede utilizar  
20 comodamente bajo la forma de una solución a 30-50 % en alcohol etílico desnaturalizado aplicado cuando la banda abandona la estufa y está todavía caliente, pudiendo ser acelerado el secado de la goma-laca por tratamiento de la banda por secado forzado durante 20 minutos a 60 grados C. Un ligero exceso de materia  
25 de impregnación es previsto de preferencia sobre el reverso para asegurar una base más unida para la goma-laca y para impedir que una solución de goma-laca atraviese, como se ha indicado anteriormente. El revestimiento de laca impide tambien que la laca se asiente o fluya cuando se utiliza la cinta adhesiva  
30 como cinta-mascara. Se puede sustituir la goma-laca por deri-

249966



vados de la celulosa tales como el acetato de celulosa, el ni-  
trato de celulosa y la etilcelulosa aplicados en solución en  
un disolvente volátil. Puede aplicarse goma en agua, tomada como  
vehículo, siempre que haya una cantidad insuficiente de materia  
5 de impregnación sobre el reverso, para impedir la adherencia  
mecánica. Puede ser utilizado un gran número de otros encolados  
o revestimientos para el reverso, si se desea, gracias a las  
propiedades de la materia de impregnación, por ejemplo revesti-  
mientos que contengan caucho (incluidos los cauchos sintéticos  
10 y los derivados del caucho) y/o resinas.

Ejemplo 2.- La fórmula y el modo operativo son los mis-  
mos que en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizan  
100 partes del producto conocido con el nombre de "Hercolyn"  
(abietato de metilhidrogenado) en lugar de la colofonia y de  
15 que se eleva el contenido en "Tetrone-A" a 5 partes para com-  
pensar la utilización de una resina fluida, combinada con 5  
partes de caucho y 40 partes de eter de petroleo para la prepa-  
ración de la solución de vulcanización. Este ejemplo comprende  
igualmente, a título de ilustración una composición para el  
20 tratamiento del papel rizado o de otro soporte para la obten-  
ción de una hoja con alargamiento "a muerte" de los tipos de  
soporte para cintas mascarar, etc.

Ejemplo 3.- Solución caucho-resina;

Crepe de latex, 100 partes;

25 Oxido de cinc, 100 partes;

Colofonia, 100 partes;

Beta-naftol, 1 parte;

Eteres de petroleo, 200 partes.

Solución de vulcanización;

30 "Tetrone-A", 10 partes;



249966

Crepe de latex, 10 partes;

Eteres de petróleo, 80 partes.

El modo operativo es el mismo que en el ejemplo 1. La proporción más elevada de vulcanizador permite obtener una materia de impregnación elástica, lo que hace que papel rizado u otro soporte tratado por esta composición tenga un buen alargamiento. Una cinta adhesiva que tenga este tipo de soporte conviene bien para el bobinado, etc.

Ejemplo 4.- este ejemplo es similar al ejemplo 3, con la diferencia de que se utilizan 50 partes de "Hercolyn" (Abieta-to metilohidrogenado) en lugar de colofonia. El papel u otro soporte tratado por esta composición tiene igualmente un buen alargamiento gracias a la proporción de vulcanizador utilizada.

Quando se hace uso de "Tuads" (bisulfuro de tetrametil-tiuram) en lugar de "Tetrone-A" se precisa una proporción más grande para compensar el hecho de que cada molécula no contiene más que un átomo de azufre disponible para la vulcanización en lugar de tres. Habitualmente, un aumento de aproximadamente tres veces el peso utilizado es suficiente para la obtención de los mismos resultados. Se pueden aplicar al tejido tratado materias muy numerosas que formen una película para realizar revestimientos de diversos tipos. Igualmente, se pueden unir varias hojas o bandas de película para formar el tejido tratado. En ciertos casos, la unión puede ser facilitada por tratamiento del tejido con la composición de caucho-resina, de tal manera que el lado que recibe el revestimiento no lleve exceso de caucho-resina o esté incompletamente saturado o incluso no tenga mezcla caucho-resina. Por consiguiente, el tratamiento con caucho-resina puede ser aplicado a un lado del papel sin atra-

~41-



249966

5 vesarlo, siendo aplicado el revestimiento deseado sobre la  
otra cara. El tejido puede recibir también un exceso de cau-  
cho-resina en una de las caras o en las dos caras, de manera  
que dicho tejido tenga una superficie unida sobre la cual es  
10 aplicado el revestimiento deseado. Un producto de encolado,  
dado a título de ejemplo, y que puede ser aplicado sobre la  
capa de caucho-resina vulcanizada, es la goma laca, la cual pue-  
de ser utilizada comodamente en forma de una solución a 30-50%  
en alcohol etílico desnaturalizado cuando la banda abandona los  
15 tubos de vulcanización y está todavía caliente, siendo acelera-  
do el secado de la goma-laca si se hace pasar la banda, para un  
secado forzado, durante 20 minutos a una temperatura de 60 gra-  
dos C. Se puede aplicar también un barniz o un revestimiento de  
resina antes de la vulcanización, y secarlo ( y fijarlo si con-  
tiene una resina sensible al calor) durante la operación del  
20 vulcanización. Soportes "unificados" o tratados pueden ser re-  
vestidos de nitrocelulosa plastificada o de resina de metacri-  
lato o incluso de resina de polivinilacetal (como el polivinil-  
butiral) y pueden ser embutidos, si se desea para fabricar cue-  
ros artificiales.

25 El tejido tratado puede ser utilizado como soporte para  
cinta adhesiva si se reviste por una de sus caras o por las dos  
con un adhesivo para formar un revestimiento adhesivo de un ti-  
po (si hay lugar a ello) que puede ser activado por el agua,  
los disolventes o el calor, o que puede ser de un tipo normal-  
mente pegajoso y sensible a la presión (como es el caso de un  
revestimiento que comprenda caucho hecho pegajoso por una resi-  
na o por un plastificante).

30 Se puede fabricar así una cinta adhesiva de tela de en-  
vejecimiento largo, impermeable al agua, tenaz y sensible a la

249966



5 presión, impregnando un pepelin que tenga de 12 a 22 hilos por cm<sup>2</sup>. con la composición de "unificación" de caucho-resina del ejemplo 1, de manera que se llenen todos los vacíos de la tela y que se deje un ligero exceso sobre el reverso, yendo seguida esta operación de una vulcanización y de un encolado del re- verso con goma-laca, después de lo cual es aplicado un adhesi- vo sensible a la presión.

10 En la fabricación de cintas adhesivas, el adhesivo sen- sible a la presión puede ser del tipo caucho-resina, como indi- ca el ejemplo siguiente.

Ejemplo de adhesivo:

Crepe de latex, 100 partes;

Oxido de cinc, 100 partes;

Colofonia de madera, 45 partes;

15 Beta-naftol (facultativo), una parte;

Heptano, 450 partes.

20 El crepe de latex y el óxido de cinc son molidos juntos en un molino de caucho hasta que el óxido sea incorporado inti- mamente en el caucho. Se coloca entonces la mezcla en un reci- piente con los otros ingredientes y se mezclan durante aproxi- madamente 24 horas, o durante un tiempo más largo, lo que da una solución adhesiva homogénea lista para la aplicación. En este caso igualmente el óxido de cinc endurece la colofonia al mismo tiempo que actua como pigmento reforzador. El beta-  
25 naftol sirve de antioxidante y se le pueden añadir otros cuer- pos o ser sustituido por otras sustancias.

30 Las proporciones de los ingredientes pueden variar, na- turalmente, un poco. Sin embargo, la proporción de la colofonia al caucho ha de ser mantenida de preferencia entre 25 y 100 partes de colofonia por 100 partes de caucho en peso. La proporción de

- 43 -

249966



óxido de cinc puede ser reducida considerablemente pero, para la fabricación de cintas-mascaras y otros productos análogos, la solicitante prefiere mantener esta proporción aproximadamente entre 25 y 125 partes por 100 partes de caucho. Se puede utilizar colofonia hidrogenada en lugar de colofonia ordinaria para obtener un adhesivo menos expuesto a la pérdida de facultad de pegado después de exposición prolongada al aire.

El revestimiento adhesivo puede ser aplicado de cualquier manera apropiada, por ejemplo haciendo pasar la hoja tratada a través de un orificio detrás del cual se encuentra la solución adhesiva y que está regularado para producir el grosor deseado de revestimiento; luego se somete al secado para hacer evaporar el disolvente volatil.

Estos revestimientos adhesivos caucho-resina son normalmente pegajosos y sensibles a la presión; no se separan, son insolubles en el agua, no higroscópicos, insensibles a la humedad y buenos aislantes electricos, lo que les hace aptos para la fabricación de cintas eléctricas.

Ha de entenderse que, en la fabricación de cintas adhesivas, no es necesario utilizar adhesivos caucho-resina y que cualquier adhesivo que contenga caucho o resina se fija por si mismo al soporte tratado; si se utiliza un adhesivo que no se une por si mismo suficientemente al soporte, se puede recurrir a un revestimiento intermedio que constituya en cierto modo iniciación para asegurar una buena fijación.

Los adhesivos pueden ser aplicados por calandrado o por frotamiento en lugar de serlo por medio de un vehiculo disolvente.

Un ejemplo de otro tipo de adhesivo que es normalmente pegajoso y sensible a la presión es un adhesivo formado por

249966<sup>-3</sup>



una resina constituida por um polímero del isobutileno con un grado medio de polimerización (masa cauchosa transparente) y por una resina que produce el pegado, tal como la colofonia o la cumarona.

5 Naturalmente, los ejemplos anteriores han sido dados a titulo de ilustración sin ningun caracter limitativo del alcance de la invención.

Entre las características ventajosas de la invención, se pueden señalar los puntos siguientes:

10 a. Se puede conseguir una gran variedad en las propiedades de los tejidos tratados para responder a necesidades particulares y se pueden adoptar limites de proporciones más separados y otros tipos de componentes con el caucho gracias al control, hecho posible por la vulcanización. Es así como se pueden  
15 utilizar resinas liquidas y obtener un tejido o una cinta que tenga una buena extensibilidad, incluso cuando el caucho ha sido considerablemente troceado. De aquí se sigue que el campo de, aplicación de las cintas adhesivas del tipo que tiene soportes de papel tratado con caucho-resina es ampliamente extendido;

20 b. La vulcanización mejora la resistencia á la tensión del tejido tratado sin hacerlo rígido o quebradizo. Por ejemplo, un papel rizado absorbente que pesa 12,250 kgs. por resma ha sido tratado conforme al ejemplo 1 ( estando saturado el papel ) y tenia una resistencia a la tensión de 2,267 kgs. antes del tratamiento y de 4,082 kgs. después de tratamiento. Después de tratamiento de la misma manera pero sin vulcanización, la resistencia á la tensión era de 3,175 kgs. Se han hecho ensayos en un  
25 aparato Schopper para ensayo de tensión, a una velocidad de 305 mm. por minuto sobre muestra de 12,5 mm. de anchura. La resistencia al rasgamiento fué conveniente en los dos papeles tratados,

249966



pero se hizo algo más débil por el tratamiento de vulcanización, lo que es ventajoso para facilitar la utilización de la cinta adhesiva;

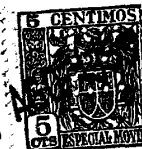
5 c. La vulcanización aumenta la duración útil del tejido tratado reduciendo los efectos del envejecimiento; el papel tratado conserva la resistencia deseada a la rotura y a la exfoliación durante un periodo de tiempo más largo que el papel tratado pero no vulcanizado;

10 d. La vulcanización aumenta notablemente la resistencia del tejido al calentamiento prolongado que, sin esto, daría fragilidad, pérdida de "unificación" y de resistencia y cambio de color. Es así como un papel tratado, por ejemplo una hoja-sopORTE para cinta enmascaradora, preparada conforme al ejemplo 1, después de haber estado sometida durante 24 horas a una temperatura de 104 grados no se ha hecho quebradiza, no ha cambiado  
15 de color y no ha mostrado ninguna destrucción de la resistencia debida a la "unificación". Esta resistencia del soporte al calor es una característica importante para las cintas enmascaradoras aplicadas sobre superficies que son barnizadas y luego sometidas a la cocción antes de la retirada de la cinta; las estufas de secado habituales para la pintura trabajan a aproximadamente  
20 82 grados. En las instalaciones industriales en que se pueden utilizar cintas enmascaradoras, las temperaturas de cocción alcanzan 138 grados y son utilizadas a menudo durante dos o tres  
25 horas. Se produce así una reducción de la termo-plasticidad.

e.-La vulcanización hace el tejido tratado menos absorbente respecto a los disolvente de las lacas, lo que mejora la resistencia y la "unificación" de la cinta-máscara en el uso;

30 f. El papel "unificado" o tratado, puede ser enrollado en bobinas, antes de ser revestido, sin que se produzca adheren-

249966.3



5  
cia. Sin la vulcanización, existe una tendencia a la adherencia lo que hace que las vueltas sucesivas de la bobina puedan soldarse si no se emplea una guarnición intermedia; en efecto, aunque la materia de impregnación caucho-resina sea relativamente no pegajosa, cuando es absorbida por el papel, es capaz sin embargo de provocar una fuerte unión entre las superficies en contacto del papel tratado, si este inconveniente no ha sido eliminado por la vulcanización;

10  
g. La materia de impregnación no es atacada tan rápidamente por los disolventes formados por hidrocarburos extraídos del petróleo, empleados comúnmente en los revestimientos adhesivos caucho-resina sensibles a la presión;

15  
h. La técnica de vulcanización utilizada por la solicitante, tiene por efecto producir un soporte que aumenta la duración de envejecimiento de los adhesivos caucho-resina aplicados en forma de revestimiento sobre el papel tratado. Estos adhesivos pueden ser utilizados sin incorporación de un antioxidante y esto es una ventaja importante para la fabricación de cintas enmascaradoras porque los antioxidantes más potentes  
20  
producen habitualmente manchas sobre las superficies barnizadas a las cuales puede ser aplicada la cinta. Si se desea, se puede utilizar el beta-naftol como antioxidante, porque este cuerpo no produce mancha y su debilidad, como antioxidante, está compensada por el efecto del tipo perfeccionado de soporte  
25



N O T A

249966

5 Los puntos de invención propia no nueva, pero no presentada, practicada ni divulgada en España que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

10 1º.-Mejoras introducidas en la fabricación de adhesivos sensibles a la presión, bandas y hojas adhesivas que los utilizan, caracterizadas porque el adhesivo sensible a la presión y pegajoso de modo normal y estable consiste en caucho pastoso vulcanizado que es pegajoso de modo estable y es más cohesivo que adhesivo, no siendo este caucho vulcanizado sensiblemente termoplástico.

15 2º.- Mejoras según se reivindican en el punto 1, caracterizadas porque el adhesivo se hace de caucho licuado vulcanizado que es pegajoso de modo estable y más cohesivo que adhesivo, no contiene azufre libre y no está sujeto a post-vulcanización a temperatura ambiente, siendo este adhesivo sensiblemente no termoplástico.

20 3º.- Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque el adhesivo se hace de caucho que ha sido vulcanizado a partir de un estado pastoso y pegajoso por medio de un acelerador orgánico del tipo autovulcanizante del tipo tiuram-polisulfuro para venir a un estado pegajoso según el cual es más cohesivo que adhesivo.

25 4º.- Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores, caracterizadas porque la composición adhesiva tiene un vehículo volátil en el cual es dispersado, como adhesivo princi-

249966



pal, un caucho pastoso vulcanizado que ha sido transformado de un estado pastoso y pegajoso a un estado en el cual es más cohesivo que adhesivo, pero todavía pegajoso, siendo el caucho vulcanizado pegajoso de modo estable.

5 52.- Mejoras según se reivindican en los puntos anteriores caracterizadas porque la banda u hoja adhesiva tiene una capa de adhesivo sensible a la presión y pegajosa de modo estable y normal, constituida por caucho pastoso vulcanizado que es pegajoso de modo estable y es más cohesivo que adhesivo, siendo  
10 este caucho vulcanizado sensiblemente no termoplástico.

62.- Mejoras introducidas en la obtención del adhesivo anterior que consista en vulcanizar un compuesto polimerizable pegajoso que es menos cohesivo que adhesivo, en aumentar la fuerza de cohesión interna para llevarla a un estado, en que el pro-  
15 ducto es más cohesivo que adhesivo, pero todavía pegajoso, terminándose la vulcanización sensiblemente en esta fase, de tal forma que no se produzca post-vulcanización y pérdida de poder pegante.

20 72.- Mejoras introducidas en la transformación del caucho para llevarlo a una forma sensible a la presión y pegajosa de modo normal y estable, utilizable como capa sobre hojas o bandas adhesivas, que consiste en amasar el caucho hasta que esté en estado pastoso y pegajoso, después de lo cual se vulcaniza el caucho hasta que sea más cohesivo que adhesivo, pero todavía  
25 pegajoso, terminándose la vulcanización sensiblemente en esta fase, de modo que no se produzca post-vulcanización y pérdida de poder de pegado.

30 82.- Mejoras según se reivindican en el punto 7, caracterizadas porque incluyen el amasado del caucho para llevarlo a un estado licuado y pegajoso.

- 49 -

249966



92.- Mejoras según los puntos 7 y 8 caracterizados porque se somete el caucho a un amasado oxidante por caldeo prolongado y tratamiento mecánico en presencia de aire hasta que el caucho esté pastoso y pegajoso, siendo entonces menos cohesivo que adhesivo.

102.- Mejoras según se reivindican en los puntos 7 a 9, caracterizadas porque se mezcla un catalizador de oxidación al caucho para facilitar el amasado.

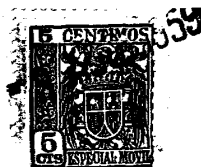
112.- Mejoras según se reivindican en los puntos 7 a 10, caracterizadas porque se evita la utilización de azufre libre en la vulcanización del caucho.

122.- Mejoras introducidas en la transformación del caucho para ponerlo en forma adhesiva, sensible a la presión, pegajoso de modo normal y estable, que consiste en amasar el caucho para ponerlo en estado pastoso y pegajoso, en vulcanizar luego el caucho hasta que sea más cohesivo que adhesivo, pero todavía pegajoso, calentando en mezcla con un acelerador orgánico auto-vulcanizante, no presentando el producto sensiblemente post-vulcanización o pérdida de poder de pegado a temperatura ambiente.

132.- Mejoras según el punto 12 caracterizadas porque el acelerador orgánico auto-vulcanizante es del tipo polisulfuro de tiuram.

142.- Mejoras introducidas en la fabricación de hojas flexibles, y más particularmente, hojas o cintas adhesivas flexibles que presentan la característica de que la hoja o la cinta flexible tiene un tejido fibroso poroso tratado o "unificado" por una composición caucho-resina vulcanizada que penetra en el tejido y que pega sus fibras, comprendiendo dicha composición un acelerador orgánico de auto-vulcanización, y un activador

249966



para el acelerador precitado, cuya combinación es vulcanizada in situ lo que tiene por efecto mejorar la duración al envejecimiento así como las propiedades de resistencia al calor del conjunto al mismo tiempo que la resistencia del tejido.

5  
15  
10  
15  
152.- Mejoras según se reivindican en el punto 14, caracterizadas porque el tejido fibroso poroso es "encolado" o impregnado por medio de una composición de muy fuerte cohesión formada esencialmente o en su mayor parte por la mezcla fundida vulcanizada in situ de caucho muy troceado o trabajado mezclado con una resina compatible con dicho caucho y capaz de aumentar el efecto de pegado sobre las fibras del tejido encontrándose dicha resina en la proporción de aproximadamente 25 a 400 partes por 100 partes de caucho, comprendiendo además la composición un acelerador orgánico de auto-vulcanización y un activador para dicho acelerador.

20  
162.- Mejoras según se reivindican en los puntos 14 y 15 caracterizadas porque el tejido propiamente dicho puede sustituirse por un papel, por ejemplo por un papel rizado o susceptible de alargarse, impregnado y "unificado" por medio de la composición considerada, poseyendo dicho papel unificado una resistencia a la tensión mayor que el papel no tratado y poseyendo una resistencia a la temperatura por lo menos tan grande como la que se obtendría sin vulcanización de la materia de impregnación.

25  
172.- Mejoras según se reivindican en los puntos 14 a 16, caracterizadas porque los componentes de impregnación se encuentran en proporciones tales que el papel "unificado" o tratado sea flexible y que posea un alargamiento máximo o bien que conserve una facultad de alargamiento.

30  
182.- Mejoras según se reivindican en los puntos 17 a

- 51 -

249966



17, caracterizadas porque el acelerador es del tipo del polisulfuro de tiuram.

19<sup>a</sup>.- Mejoras según se reivindican en los puntos 14 a 18 caracterizadas porque la hoja flexible comprende un soporte fibroso poroso, tal como papel, "encolado" o impregnado por medio de una composición depositada a partir de su solución en un vehículo orgánico volátil, de tal manera que dicha composición penetre en las fibras del tejido y ligue estas fibras entre sí, siendo la composición en cuestión vulcanizada in situ después de aplicación y estando formada en gran parte de una mezcla fundida de caucho sumamente troceado o trabajado, de resina elegida en la clase que comprende la colofonia y sus derivados y compatible con el caucho y en una proporción de al menos 25 partes aproximadamente por 100 partes de caucho, tomándose dicha proporción entre los límites necesarios para producir una composición flexible y un soporte flexible siendo utilizado un acelerador orgánico de auto-vulcanización del tipo de polisulfuro de tiuram y un activador para dicho acelerador.

20<sup>a</sup>.- Mejoras según se reivindican en los puntos 14 a 19, caracterizadas porque el acelerador es en gran parte tetrasulfuro de dipentameten-tiuram o bisulfuro de tetrametil-tiuram, de preferencia en proporción de una parte al menos por 100 partes de caucho.

21<sup>a</sup>.- Mejoras según se reivindican en los puntos 14 a 20, caracterizadas porque se prevé un pigmento reforzador para dar cohesión adicional a la composición.

22<sup>a</sup>.- Mejoras según se reivindican en los puntos 14 a 21, caracterizadas porque la composición de impregnación comprende óxido de cinc.

23<sup>a</sup>.- Mejoras según se reivindican en los puntos 14 a 22,

249966<sup>3</sup>



caracterizadas porque la composición de impregnación tiene un peso total por lo menos igual, sensiblemente, al peso del soporte, por ejemplo papel.

5  
24<sup>a</sup>.- Mejoras según se reivindican en los puntos 14 a 23, caracterizadas porque la hoja (o cinta) adhesiva flexible comprende un soporte de papel poroso que constituye la hoja flexible como se ha especificado antes, con un revestimiento adhesivo normalmente pegajoso y sensible a la presión firmemente unido al soporte.

10  
25<sup>a</sup>.- Mejoras según se reivindican en los puntos 14 a 24, caracterizadas porque la hoja (o cinta) adhesiva flexible está constituida por un soporte de papel poroso «unificado» o tratado por medio de una materia de impregnación formada esencialmente por una mezcla vulcanizada in situ de caucho sumamente  
15 troceado o trabajado de una resina compatible capaz de aumentar el pegado de las fibras del papel y que se encuentra en una proporción de aproximadamente 25 a 400 partes por 100 partes de caucho, de un acelerador orgánico de auto-vulcanización del tipo del polisulfuro de tiuram y de un activador para dicho acelerador y, finalmente, de un adhesivo normalmente pegajoso y sensible a la presión del tipo caucho-resina unido al soporte y fijado por la materia de impregnación, aumentando la presencia  
20 del acelerador considerado la duración al envejecimiento del adhesivo.

25  
26<sup>a</sup>.- Mejoras según se reivindican en los puntos 14 a 25, caracterizadas porque se preve un revestimiento de «encolado» del dorso del soporte, firmemente unido a éste último sobre la cara opuesta al revestimiento adhesivo, siendo dicho revestimiento de encolado inactivo respecto al revestimiento adhesivo  
30 para permitir desenrollar la hoja (o cinta) adhesiva de bobinas

249966 - 3 AGO



sin que se produzca exfoliación, hendido o desprendimiento del adhesivo.

27ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de adhesivos sensibles a la presión, bandas y hojas adhesivas que los utilizan.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid - 3 AGO. 1959

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder