

249976

P.- 18.352.-

11 NOV. 1959



11 NOV. 1959

249976

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 D I E Z 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 REVESTIMIENTOS DE SUPERFICIE PARA UN ARTICULO INDUSTRIAL".-

La presente invención tiene por objeto revestimientos de superficie que son susceptibles de ser puestos en contacto con superficies adhesivas pegajosas y que no presentan más que una pequeña adherencia con estas superficies, de tal manera que
5 la separación de estos revestimientos de dichas superficies se puede efectuar con un esfuerzo mínimo. Tales revestimientos son ventajosos, por ejemplo, para el encolado del dorso de cintas adhesivas sensibles a la presión y bobinadas para permitir un desenrollamiento más fácil y para proporcionar forros conve-
10 nientes para obtener la separación fácil de las superficies en-

249976



gomadas adherentes. Estos revestimientos, que tienen un alto grado de indiferencia (o una pequeña afinidad) frente a los adhesivos con los cuales pueden estar en contacto, se designan bajo la expresión de revestimientos de poca adhesión. La fuerza necesaria para separar una banda adhesiva sensible a la presión y particularmente pegajosa de un revestimiento de buena calidad de poca adherencia, no debe exceder de la mitad del esfuerzo necesario para separar esta banda de una superficie de celulosa regenerada.

10 Conforme a la presente invención, el revestimiento objeto de la invención está constituido por una capa de poca adherencia formada por un carbamato polivinílico en el cual las cadenas laterales del carbamato se terminan en un grupo alcoholilo que tiene más de 5 átomos de carbono en longitud.

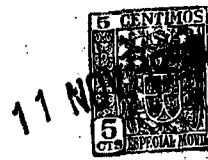
15 La invención tiene igualmente por objeto una banda adhesiva normalmente pegajosa y sensible a la presión, caracterizada por un encolado del dorso de la banda, encolado formado por un carbamato polivinílico en el cual las cadenas laterales terminan en un grupo alcoholilo que tiene más de 5 átomos de carbono en longitud.

20 La invención se refiere todavía a capas de poca adherencia de buena calidad, pero susceptibles sin embargo de adherirse fuertemente a una gran variedad de superficies sobre las cuales se pueden aplicar.

25 Las capas de poca adherencia conforme a la invención convienen para un contacto temporal con una gran variedad de superficies adhesivas pegajosas, lo que permite la separación desde estas superficies, incluso después de un largo período sin destruir la posibilidad para estas últimas de adherirse luego tan fuertemente a otras superficies.

30

24997R



La invención persigue todavía los productos industriales nuevos perfeccionados revestidos con tales capas de poca adherencia. Tiene igualmente por objeto las cintas adhesivas y las guarniciones constituidas por tales capas.

5 La invención está basada en el descubrimiento hecho por la solicitante de las cualidades notables, como capas de poca adherencia, presentadas por los polímeros de carbamatos polivinílicos, en los cuales las cadenas laterales del carbamato se terminan en un grupo alcoholilo que tiene más de 5 átomos de carbono en longitud y de preferencia por lo menos 14. Se puede conseguir este resultado haciendo reaccionar un alcohol polivinílico y un isocianato apropiado. A título de ejemplo, se puede citar el carbamato N-octadecílico polivinílico obtenido haciendo reaccionar el alcohol polivinílico y un isocianato octadecílico provisto de 18 átomos de carbono en la cadena lateral de los grupos alcoholilos.

10

15

Estos carbamatos polivinílicos son termoplásticos insolubles en el agua e impermeables. Son solubles en disolventes aromáticos volátiles (tales como tolueno y xileno). Pueden ser rápidamente depositados en forma de una solución que se somete a un secado que produce películas continuas después de la evaporación del disolvente. Tales capas se adhieren fuertemente sobre películas celulósicas. La capa puede ser extremadamente delgada; por ejemplo, con 453 g de carbamato N-octadecílico polivinílico, se puede recubrir una superficie de 3.825 m² sobre una película de celulosa regenerada. Por consiguiente, el precio de coste de utilización es ínfimo.

20

25

Antes de dar explicaciones más detalladas respecto de la química de estas composiciones para capas de poca adherencia, se describirá a título de ilustración diferentes produc-

30

249976

11 NOV 6



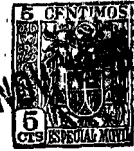
tos conforme a la invención y representados en el dibujo anejo. Estos productos se representan vistos de lado en las diferentes figuras.

5 La figura 1 representa una bobina 10 de una cinta adhesiva sensible a la presión enrollada sobre sí misma. La cinta posee sobre su anverso una capa de poder de pegado normal y adhesiva bajo presión; en el reverso, está provista de una capa de encolado de poca adherencia de carbamato polivinílico. La cinta está enrollada de tal manera que el lado normalmente adhesivo se encuentra en el interior. En esta bobina, el soporte no sirve solamente de base de apoyo permanente o de soporte para la capa pegajosa adhesiva, sino también como un forro temporal puesto que, desde este último punto de vista, el soporte se apoya a cada vuelta de la bobina, contra la superficie adhesiva del enrollamiento siguiente que lo recubre. El poder adhesivo limitado entre el encolado del dorso y el adhesivo sensible a la presión hace posible un desenrollamiento de la cinta con menos esfuerzo. Además, cuando la cinta se divide, hay menos tracción del adhesivo sobre el dorso de la cinta situada abajo, reduciendo así la fuerza que tiende a causar una exfoliación de la estructura de la cinta y de sus elementos constituyentes y que tiende igualmente a romper o a rasgar esta cinta. El grado de adherencia es suficiente para mantener la cinta enrollada en su sitio y evitar una separación espontánea de los enrollamientos de la cinta sin que haya necesidad de ningún dispositivo para retener ésta como se necesita en el caso de bobina que no tiene cinta pegajosa.

25 Una característica importante de la presente capa de encolado de poca adherencia es que posee un punto de resistencia límite, lo que significa que cuando se aumenta la velocidad del

30

249976



vaciado de una bobina constituida por una cinta según la invención, llega un momento en que la fuerza requerida no aumenta con un aumento de la velocidad y más allá de este momento, la fuerza es realmente menor, hasta que se alcanza una gran velocidad. Esta característica es muy importante, porque permite una velocidad muy grande de vaciado con dispositivos mecánicos (tales como distribuidores automáticos de bandas o cintas y máquinas para enrollar estas bandas sobre diferentes núcleos), lo mismo que permite un vaciado más fácil a las velocidades obtenidas a mano. No sólo se precisa menos potencia para un vaciado rápido, sino que la tensión sobre la cinta se mantiene suficientemente baja para reducir al mínimo los riesgos de rotura de la cinta o de la banda. Esto permite como consecuencia utilizar películas soportes más débiles que las que se hubieran necesitado de otro modo.

La figura 2 representa a escala grande una vista de costado de una cinta que tiene un soporte constituido por una película 11 no fibrosa, película recubierta sobre su anverso por una capa de adhesivo 12 que tiene un poder normal de encolado bajo presión y que está recubierta por otra parte sobre su dorso con un encolado constituido por una película 13 de poca adherencia de carbamato polivinílico. El encolado determina sobre el dorso del soporte una superficie que tiene una adherencia específica frente a la capa adhesiva propiamente dicha, inferior a la que posee esta capa adhesiva frente a la superficie inferior de su película soporte, y esta adherencia diferencial contribuye a reducir o a evitar el despegue de la capa adhesiva cuando la cinta (o la banda) es desenrollada de su bobina. Incluso si el dorso de la película 11 no fibrosa, que formaría el dorso de la superficie de la cinta si no existiera el encolado 13 de poca ad-

249976



herencia , tuviera una acción limitada sobre el adhesivo que permite el vaciado de la cinta bobinada sin despegue o sin transferencia de adhesivo, el encolado tendría por lo menos la ventaja de procurar un margen suplementario de seguridad para un aumento de precio de coste insignificante, proporcionando un seguro contra la exfoliación o el arranque del adhesivo, en condiciones de utilización severas y no habituales. El encolado de poca adherencia proporciona así una primera capa exterior que desempeña la misma misión que la primera capa utilizada habitualmente por el lado interior en tales cintas (es decir, una primera capa de recubrimiento sobre el anverso de la película soporte, capa sobre la cual se extiende luego la materia adhesiva pegajosa, teniendo esta primera capa de recubrimiento una adherencia mayor sobre la capa de adhesivo de la que tiene este adhesivo sobre la película de soporte misma). Además, se tienen las ventajas suplementarias ya mencionadas durante el examen de la figura 1, tales como un vaciado más fácil de la cinta en bobina.

El ejemplo representado en la figura 2 de tipo de cinta conforme a la invención no se limita a películas soportes no fibrosas particulares, ni a composiciones adhesivas particulares sensibles a la presión. El encolado de carbamato polivinílico se puede extender en forma de solución sobre una gran variedad de películas no fibrosas sobre las cuales se une fuertemente la película de encolado perfectamente seco en todo su grosor, para prevenir cualquier exfoliación bajo la tracción de la capa adhesiva en contacto cuando la cinta es desenrollada a partir de bobinas. Las dos clases de películas soportes de cintas más en uso en el comercio, son la celulosa regenerada normal (películas de celulosa regenerada no a prueba de la humedad y suavizadas por glicerina) y el acetato de celulosa plastificado; núme-

249976



rosos experimentos han demostrado la utilidad del presente encolado con un carbamato polivinílico para estos dos géneros de tipos de soporte. Otras películas celulósicas que se pueden ofrecer como ejemplo son las hechas de etil celulosa, bencil celulosa, butirato de celulosa, aceto-butirato de celulosa, nitrato de celulosa, etc. Se puede utilizar un papel-cristal conveniente. Como ejemplo para las películas soportes no celulósicas, se pueden citar las que se hacen con los polímeros vinílicos variados, tales como el acetato polivinílico, copolímeros del acetato vinílico y del cloruro vinílico, del butiral polivinílico, del cloruro de polivinilideno, etc.

Se pueden utilizar otras variedades de soportes de películas conocidos de los técnicos.

La composición adhesiva sensible a la presión puede ser una de las numerosas composiciones conocidas a base de caucho insoluble en el agua o a base de resina cauchutada, composición adhesiva en la cual un caucho natural o sintético produce la cohesión (fuerzas internas de unión) y la elasticidad (fuerza que se opone al alargamiento y que suprime este alargamiento cuando cesa el esfuerzo de tracción). Esta composición cauchutada se modifica de tal manera que se aumenta la adhesión (poder de pegado) y que la cohesión decrece con una modificación concomitante del alargamiento (bajo pequeños esfuerzos) y de la elasticidad; de donde resulta que esta composición adhesiva presenta cuatro factores de equilibrio: la adhesión, la cohesión, el alargamiento y la elasticidad. Este equilibrio cuádruple es el que permite a la cinta adhesiva conservar su poder de pegado y ser capaz de ser separada de las superficies lisas no fibrosas sobre las cuales ha sido aplicada temporalmente (tales como las de una placa de vidrio, de hojas de metal y de hojas de embala-

249976



je) sin exfoliación o arranque del adhesivo, incluso si este adhesivo se extiende sobre una superficie pulida no porosa que constituye el soporte, que tiene aproximadamente la misma fuerza de adherencia sobre este soporte que sobre las superficies sobre las cuales se aplica. La modificación de la composición a base de goma se efectúa comúnmente por mezcla con una resina conveniente pegajosa (tal como un ester de caucho) en una proporción deseada para asegurar la combinación de las propiedades de pegado y de buen mantenimiento del adhesivo sobre su soporte. Es posible utilizar ciertas composiciones sintéticas polímeras que, por sí mismas, son normalmente pegajosas bajo el efecto de la presión y poseen las propiedades que constituyen los cuatro factores de equilibrio mencionados más arriba.

Estas composiciones adhesivas se denominan "eucohesivas" y con esto se quiere decir que ofrecen más cohesión que adhesión, de manera que no se separan o no se exfolian cuando una hoja o una cinta recubierta con estas composiciones son desbobinadas o retiradas de las superficies sobre las cuales han estado temporalmente aplicadas y, por otra parte, esto significa que estas composiciones pueden ser manipuladas sin adherirse a los dedos.

Los revestimientos de encolado de poca adherencia de carbamato polivinílico utilizados para el dorso de las películas soportes, tienen una eficacia general.

Como ya se ha mencionado, el recubrimiento de encolado de poca adherencia puede ser extremadamente delgado. Se puede extender en forma de una solución en un disolvente volátil (tal como tolueno o xileno) con ayuda de un rodillo prensador, operación seguida de un secado con objeto de eliminar el disolvente. Es generalmente más cómodo encolar el reverso de la película

24997R



la soporte antes de aplicar la composición adhesiva sobre el
anverso del soporte. Se ha comprobado que 453 g. de carbamato
N-octadecílico polivinílico bastan para recubrir 3.825 m² so-
bre una cinta soporte de celulosa regenerada, teniendo lugar
5 el depósito de este recubrimiento partiendo de una solución de
2 a 10% del producto anterior en el tolueno o el xileno, ope-
ración seguida de un secado al aire que se efectúa a la tempe-
ratura ambiente. Tal película de recubrimiento tiene un grosor
inferior a la cien milésima parte de 2,54 cms. y constituye una
10 película molecular (es decir, que presenta el grosor de un pe-
queño número de moléculas). Esta película de poca adherencia
no tiene necesidad de tener más que el grosor justo suficiente
para formar una superficie adhesiva de contacto cuya distancia
al soporte evita una fuerte atracción intermolecular. La extre-
15 ma finura de la película de encolado de poca adherencia contri-
buye a una unión tenaz y a una gran resistencia que se oponen
a su separación desde el soporte, lo que protege a este último
de quiebra, rotura, y exfoliación cuando la cinta es doblada en
ángulo agudo o arrugada. Se obtiene igualmente el máximo de fle-
20 xibilidad, de transparencia y de discreción. En la práctica co-
mercial, se puede encontrar a veces más conveniente aplicar re-
vestimientos notablemente más gruesos que el mínimo anterior.
La solicitante ha descubierto por ejemplo, que un revestimiento
en el cual se utilizan 453 g. para 765 m² sobre una superficie
25 de celulosa regenerada, produce buenos resultados.

Una de las características del revestimiento anterior
es su impermeabilidad al agua, lo que produce sobre el dorso
del soporte una superficie impermeable al agua. Esto es parti-
cularmente ventajoso cuando el soporte está constituido por ce-
30 lulosa regenerada normal (sensible a la humedad) o una materia

249976



análoga, permeable al agua, que la ablanda y la afloja rápidamente. El encolado no cambia mucho la permeabilidad a los vapores húmedos, porque este encolado no es impermeable a dichos vapores.

5 La cinta adhesiva puede ser transparente e incolora con objeto de hacer reparaciones invisibles, o cuando se ha de utilizar para cerrar o como refuerzo; se puede emplear para reparar libros, documentos, planos, mapas, para sellar embalajes, sacos, para fijar rótulos y anuncios móviles en escaparates,
10 cuadros de rotulación, etc.

 La cinta puede ser utilizada para la decoración, y en este caso, puede ser transparente u opaca, pudiendo incluirse en el soporte, en el adhesivo o en los dos simultáneamente, pigmentos o tinturas; el soporte puede estar impreso de la manera
15 ya conocida en esta rama de la industria. Las cintas coloreadas son utilizadas ampliamente para sellar y decorar los embalajes de regalos y para la identificación por un código conveniente de hilos, tubos o tuberías que forman conjuntos complejos. Estas cintas adhesivas sensibles a la presión se adhieren instantáneamente por contacto con la mayoría de las superficies, sin
20 que sea preciso humedecerlas o calentarlas.

 La figura 3 es una vista de costado a escala grande que muestra una cinta que tiene una película soporte 14 no fibrosa provista de un encolado de poca adherencia constituido por una
25 película 15 de carbamato polivinílico. El anverso del soporte está recubierto por una película 16 primaria delgada sobre la cual está aplicada una capa 17 adhesiva sensible a la presión. La estructura es la misma que para la figura 2, salvo que existe además la capa primaria que constituye la película 16 que
30 sirve para unir la capa de adhesivo sensible a la presión con

249976



5 su soporte con una fuerza mayor que si este adhesivo fuera apli-
cado directamente sobre dicho soporte, Resulta de esta disposi-
ción un nuevo aumento de la adherencia diferencial de la capa
de adhesivo, por una parte, sobre la cara del soporte sobre el
10 cual está aplicada y, por otra parte, sobre el dorso del sopor-
te cuando la cinta adhesiva está enrollada. La película 16 pri-
maria proporciona igualmente la ventaja de un margen de segu-
ridad complementario contra el arranque del adhesivo, cuando
la cinta es retirada de las superficies sobre las cuales está
15 aplicada (como por ejemplo, cuando la cinta es utilizada para
mantener un rótulo sobre una vitrina).

La capa primaria interior ha de ser de una calidad que
ofrezca una gran cohesión, agarrarse fuertemente sobre la peli-
cula soporte y tener una adherencia más fuerte sobre la capa
15 adhesiva sensible a la presión de la que tendría sobre ésta la
superficie interior del soporte. Cuando se utiliza un soporte
normal de celulosa regenerada, se tiene el hábito de utilizar
una película primaria de dos fases obtenida por recubrimiento
y secado de una dispersión acuosa de agua de un latex de cau-
20 cho (natural o sintético) y de un aglutinante coloidal hidró-
filo (tal como la caseína o el alcohol polivinílico).

La figura 4 es una vista de costado agrandada de una
cinta adhesiva sensible a la presión que tiene un soporte 18
de papel fibroso recubierto sobre su cara interior con un adhe-
25 sivo 19 sensible a la presión. Un tapaporos 20 de superficie
está extendido sobre el dorso del papel, recubre las fibras y
tapona los intersticios de manera que presenta una superficie
relativa lisa y no absorbente sobre la cual se extiende luego
un encolado de poca adherencia de carbanato polivinílico que
30 forma la película 21. El encolado tapaporos 20 intermedio tiene

249976



por primer objeto reducir la cantidad de carbamato polivinílico necesaria para formar una película sobre el dorso de la cinta y, si se desea, es posible prescindir de esta operación complementaria.

5 Los tipos de soportes de papel fibroso son habitualmente (unificados) con una materia conveniente para unir las fibras entre sí de manera que se eviten arranques o exfoliaciones del papel cuando es ejercida una fuerza importante sobre dicho papel cuando una cinta especialmente pegajosa es desbobinada. Utilizando conforme a la invención un encolado de poca adherencia, la fuerza necesaria para el desbobinado se reduce en tal proporción que un soporte de papel menos fuertemente "unificado" puede ser utilizado. De hecho, se puede prescindir completamente de una impregnación del papel utilizando un papel
10 más bien fino y suave, fuertemente calandrado. El precio de coste de cintas adhesivas sensibles a la presión que tienen un soporte de papel conveniente para ciertos usos, se puede reducir así grandemente. El papel puede ser plano o graneado. Se puede utilizar papel pergaminado.

20 El encolado tapa-poros 20 puede ser un recubrimiento con cola o con caseína (que puede ser insolubilizado "in situ" con formaldehído) o un derivado de la celulosa (tal como la etilcelulosa o el acetato de celulosa). Es igualmente ventajoso para unir las fibras de la superficie y para impermeabilizar el papel. El encolado de carbamato polivinílico se agarra fuertemente sobre tales encolados tapa-poros.

30 Se puede aplicar el mismo principio para otros soportes de cinta fibrosos tales como soportes afieltrados o tejidos de fibras textiles. Se pueden encolar sobre el dorso para reducir el consumo del carbamato polivinílico necesario.

249976



La figura 5 muestra una bobina 22 hecha con un rollo
23 adhesivo que se recubre sobre sus dos caras con un adhesivo
sensible a la presión y que es laminado con una guarnición 24
amovible de protección constituida de papel (plano o gofrado)
5 o por una tela recubierta sobre sus dos caras con un revesti-
miento de carbamato polivinílico de poca adherencia. Esta guar-
nición de protección que se designará en adelante con el nom-
bre de "forro" es enrollada así por medio de la cinta adhesi-
va que impide así la adherencia entre los enrollamientos suce-
10 sivos de esta cinta. El enrollamiento es tal que el forro es-
tá al exterior. Cuando se desenrolla la bobina se puede sepa-
rar enseguida el forro a consecuencia de su poca adherencia.
Esta poca adherencia reduce el esfuerzo necesario para el des-
bobinado. La utilización de un papel barato es posible a con-
15 secuencia de la poca tendencia del papel a arrancarse o a ras-
garse. De preferencia se encola el forro de papel sobre sus dos
caras con el recubrimiento de poca adherencia como se ha expli-
cado para la figura 4.

La figura 6 muestra otro modo de realización que utili-
20 za forros de poca adherencia. La hoja de forro 25 (que puede
ser una película no fibrosa, o constituida por papel o por te-
la) se recubre con una capa 26 de poca adherencia de carbamato
polivinílico. Sobre esta superficie de poca adherencia se adhie-
ren etiquetas 27 amovibles cada una de las cuales tiene sobre
25 toda su superficie una capa 28 adhesiva pegajosa. Las etique-
tas son mantenidas así por su superficie pegajosa sobre el fo-
rro que protege su superficie adhesiva. Cuando se desea quitar
una etiqueta para utilizarla, la capa de poca adherencia permi-
te una retirada fácil y que se puede hacer todavía más fácil
30 curvando el forro. Pequeñas etiquetas, para la marcación de pre-

249976



5 cios por ejemplo pueden ser fijadas en gran número sobre un forro constituido por una hoja o una cinta. Se pueden apilar así en un mueble apropiado hojas provistas de etiquetas de tal manera que se puede almacenar un gran número de etiquetas sin
10 temor de que estas etiquetas se peguen entre sí y manteniéndose se cada etiqueta en posición conveniente y en buen estado hasta su retirada para ser utilizada en cualquier momento. Las etiquetas de precio de este tipo presentan la ventaja sobre las etiquetas engomadas (que requieren ser humedecidas) de adherirse firmemente a superficies lisas de las cuales se pueden separar tan pronto como se hace una venta y no exigen ser humedecidas. Por consiguiente, estas etiquetas pueden ser utilizadas ventajosamente para artículos de vidrio, loza, platería, relojes, calzados, etc.

15 Tales forros de poca adherencia pueden ser utilizados también ventajosamente para soportar apósitos protectores adhesivos y emplastos para callos por ejemplo.

20 El caucho laminado y el caucho crepe tienen superficies adherentes que determinan el pegado de las hojas de dichos materiales o de las hojas que tienen revestimientos de estas materias cuando se ponen juntas. Frecuentemente se desea, o bien poner tales hojas en rollos, o bien apilarlas, y si ha de resultar un pegado entre las superficies adherentes cauchutadas puestas en contacto, se puede utilizar ventajosamente como
25 guarnición de protección temporal un forro de poca adherencia (que tiene una capa de poca adherencia sobre cada cara) colocado entre dichas superficies cauchutadas.

30 De la descripción precedente resulta con evidencia que el término "forro" comprende no sólo los tipos de forros que acaban de ser descritos, sino también de una manera general las

249976



5 materias en hoja que son recubiertas con una capa de poca adherencia, incluidos los soportes de cintas adhesivas sensibles a la presión (puesto que estas últimas desempeñan parcialmente la función de forros cuando se enrollan en bobinas o se apilan en hojas).

10 El término de superficies adhesivas cauchutadas no ha de entenderse solamente para superficies adhesivas a base de caucho, sensibles a la presión, sino que ha de tomarse en el sentido más amplio que comprende todas las materias cauchutadas que se pueden adherir o pegar entre sí, incluso si estas materias no tienen ninguna adherencia sobre materias diferentes.

15 La descripción que sigue tiene por objeto dar a conocer la química de las composiciones de las capas de poca adherencia de carbamato polivinílico, capas que se pueden obtener haciendo reaccionar un alcohol polivinílico con un isocianato apropiado. El alcohol polivinílico es preparado habitualmente por hidrólisis del acetato polivinílico de manera que sustituya los grupos acéticos por grupos hidroxílicos. Los alcoholes
20 polivinílicos del comercio contienen todavía algunos grupos acéticos, porque la sustitución de estos grupos por hidrólisis no es completa. La reacción con el isocianato determina la sustitución de los grupos hidroxílicos por grupos carbámicos que forman largas cadenas laterales unidas a los átomos de carbono
25 de la cadena vinílica extremadamente larga. Para los objetos que se proponen, el alcohol polivinílico no tiene necesidad de ser un acetato polivinílico fuertemente hidrolizado. Así es como a partir de dos acetatos polivinílicos hidrolizados, uno a 85% y el otro a 50%, se han obtenido polímeros de carbamato
30 polivinílico de poca adherencia que tienen realmente la misma

249976



5
10
15
20

eficacia. En el último caso, las cadenas laterales del carbamato están unidas a lo sumo a la cuarta parte de los átomos de carbono de la cadena lineal vinílica. La experiencia muestra que se pueden obtener polímeros de poca adherencia incluso cuando menos del 5 % de los átomos de carbono de la cadena vinílica están unidos a cadenas laterales de carbamato. Los carbamatos polivinílicos de poca adherencia no están limitados a los que contienen solamente grupos acéticos e hidroxílicos en los diversos puntos de unión posibles no ocupados por grupos carbámicos.

25
30

El acetato polivinílico puede ser de un tipo copolímero. Así es como se ha hecho reaccionar un acetato etil vinílico copolímero con un isocianato octadecílico para obtener un carbamato polivinílico de poca adherencia que tiene la ventaja de tener un punto de reblandecimiento más elevado que el obtenido utilizando directamente un acetato polivinílico hidrolizado. Moléculas de carbamato polivinílico que contienen grupos hidroxílicos residuales, se pueden unir en cruz para aumentar la resistencia al calor, haciendo reaccionar por ejemplo con una pequeña proporción de un di-isocianato apropiado.

Los isocianatos alcohólicos tienen por fórmula general:



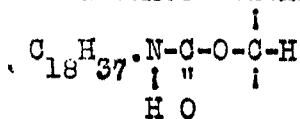
35
40

En la cual n debe tener un valor superior a 5 (y de preferencia por lo menos igual a 14) para preparar las composiciones de capas de carbamato polivinílico de poca adherencia. El isocianato octadecílico ya mencionado tiene por fórmula : $C_{18} H_{37} N=C=O$ y tiene por consiguiente 18 átomos de carbono en la cadena alcohólica unida al nitrógeno. Cuando se hace reaccionar este isocianato con el alcohol polivinílico (acetato polivinílico hidrolizado) las cadenas laterales del carbamato N- octadecílico

249976



resultantes tienen la estructura indicada por la fórmula



fórmula en la cual el átomo de carbono en el extremo derecho es uno de los situados sobre la cadena vinílica dispuesta en longitud, El grupo unido al nitrógeno no es necesariamente una cadena alifática continua y puede incluir otros átomos o radicales susceptibles de estar presentes en los isocianatos, siempre que estos no contraríen la propiedad de poca adherencia del carbamato polivinílico.

La capa de poca adherencia ha de ser normalmente firme y debe tener la particularidad de conservar una poca adherencia estable a temperaturas notablemente superiores a la temperatura normal. Cuanto más larga es la cadena transversal, más fácil es de purificar el carbamato polivinílico eliminando del mismo las sustancias de poco peso molecular presentes en la reacción y que disminuyen la eficacia de las capas de poca adherencia.

Las capas de poca adherencia conforme a la invención no se refieren necesariamente a los carbamatos polivinílicos citados. Estos últimos pueden ser mezclados con un cuerpo compatible de polimerización elevada como la nitrocelulosa, por ejemplo. Puesto que el efecto de poca adherencia es producido por las cadenas laterales del carbamato, no es necesario diluir el carbamato en el polímero con que se mezcla hasta un grado indeseable que contrarreste este efecto de poca adherencia.

Otro procedimiento ventajoso es mezclar el carbamato con otro cuerpo de elevada polimerización con el cual tiene poca o ninguna afinidad disolviéndolo en un disolvente tal como el tolueno, de manera que cuando la solución es extendida so-

249976



bre un soporte y luego secada, el carbamato polivinílico viene a concentrarse en la superficie ofreciendo una superficie de poca adherencia. En este caso, basta que el carbamato polivinílico constituya una pequeña proporción de la masa total de la capa, puesto que está presente en la superficie sobre la cual es eficaz con una elevada concentración. Este expediente ofrece la posibilidad de utilizar técnicas de aplicación de revestimiento que no permitirían obtener directamente revestimientos de poco grosor de carbamato polivinílico sin aumentar la cantidad de carbamato utilizada por unidad de superficie. Esto es ventajoso igualmente desde el punto de vista de un papel de revestimiento, de manera que en una sola aplicación del revestimiento, se obtiene a la vez un encolado tapaporos y una superficie de poca adherencia (ver figura 4). Se puede designar este encolado con el término de "encolado en dos fases". Se pueden citar como ejemplos de polímeros susceptibles de ser mezclados con este objeto, la etil celulosa, el acetato polivinílico y el butiral polivinílico que permiten obtener el resultado descrito más arriba, incluso si se mezcla con ellos solamente de 5 a 10% de su peso de carbamato polivinílico.

La utilización de agentes de mezcla de poco peso molecular no es generalmente recomendable a causa de su tendencia a mezclarse con o a influir sobre el adhesivo en contacto, provocando, o bien un aumento de la adherencia interfacial, o bien una disminución de la adherencia cuando el adhesivo es aplicado sobre otras superficies.

Método para la preparación de los carbamatos polivinílicos.- Se dará ahora un método para la preparación del carbamato N- octadecílico polivinílico, método que se ha mostrado muy

249976



eficaz. Un procedimiento similar puede ser utilizado para la preparación de otros carbamatos polivinílicos. Se puede preparar el producto en pequeña cantidad a causa de los pequeños pesos de los revestimientos que pueden ser utilizados.

5 El alcohol polivinílico puesto en suspensión en xileno está contenido en un matraz provisto de un condensador de reflujo y de un sifón de agua. La cantidad de xileno ha de ser del triple aproximadamente del peso combinado de alcohol polivinílico y de isocianato octadecílico utilizado. La humedad del alcohol polivinílico es eliminada por reflujo durante una duración de media hora. Se añade entonces el isocianato octadecílico en cantidad correspondiente a aproximadamente 110 % de la cantidad máxima teórica necesaria (la cual depende del contenido del alcohol polivinílico en hidroxilos). Así es como 100 partes en peso de acetato polivinílico hidrolizado a 85 % requieren aproximadamente ciento cincuenta partes de isocianato octadecílico. Se continúa la operación de reflujo. El progreso de la reacción puede ser seguido por la desaparición aparente del alcohol polivinílico que está en suspensión insoluble, mientras que el producto obtenido por la reacción es soluble en el xileno. Puede ser necesaria una operación de reflujo durante dos horas o más para asegurar una reacción completa.

Se enfría luego la mezcla por debajo de 100 grados C. y se vierte en un volumen igual de alcohol isopropílico caliente y se calienta todo hasta la ebullición. Se añade luego un volumen de alcohol metílico igual a los volúmenes reunidos de la mezcla y del alcohol isopropílico puestos en reacción, lo que tiene por efecto precipitar el carbamato N-octadecílico polivinílico. Se retira el precipitado y se dispersa en una nueva cantidad de isopropanol igual a la cantidad utilizada durante

249976



la primera purificación, operación que se efectúa con ebullición y agitando. Se añade de nuevo un volumen igual de metanol para precipitar el carbamato N-octadecílico polivinílico que se retira y seca luego. Se puede repetir este procedimiento de purificación una o varias veces complementarias, pero esto es en general inútil. Se pueden obtener rendimientos que llegan al 90 % del rendimiento teórico.

Este procedimiento particular asegura la sustitución casi total de los grupos hidroxílicos por grupos carbámicos. Utilizando como alcohol polivinílico un acetato polivinílico suficientemente hidrolizado, no es necesario que todos los grupos hidroxílicos sean sustituidos por grupos carbámicos con el fin de tener un número suficiente de cadenas laterales carbónicas para obtener una pequeña adherencia. Pero tales productos son más difíciles de purificar y su utilización se puede mostrar menos eficaz desde un punto de vista práctico.

Valores comparativos de los poderes adhesivos.- A continuación se indican datos concernientes a pruebas comparativas hechas para demostrar cual es la característica de la poca adherencia de los revestimientos de carbamato polivinílico. Estos datos han sido obtenidos por pruebas apropiadas de laboratorio para determinar las fuerzas relativas exigidas para desbobinar cintas adhesivas provistas del mismo adhesivo sobre su cara, pero cuyo reverso está recubierto con diferentes revestimientos de superficie de poca adherencia.

Con el fin de evitar el estar obligado a hacer realmente una serie de tales cintas adhesivas, se ha recurrido a un expediente que consiste en utilizar una cinta normal y en medir la fuerza requerida para quitar esta cinta aplicada sobre diferentes bandas de hojas de muestras en condiciones similares a

249976



las que se producen para desenrollar esta misma cinta bobina-
da. La cinta normal posee un soporte de celulosa regenerada y
el adhesivo sensible a la presión está constituido por caucho
natural y una goma esterificada en la proporción de 100/85 res-
pectivamente, en peso. La banda de muestra a probar estaba cons-
tituida, o bien por una película de materia a probar, o bien
por un papel Kraft calandrado recubierto con la materia a pro-
bar en cantidad suficiente para recubrir completamente las fi-
bras con el fin de proporcionar una superficie lisa; las bandas
de muestrario fueron cortadas a la dimensión aproximada de 3,81
cm. por 30,48 cm. Para hacer una prueba, un pedazo de cinta ad-
hesiva normal fué aplicado mecánicamente por un rodillo sobre
la superficie de la banda a probar y se dejó en contacto duran-
te una semana. La banda a probar que soportaba exteriormente
la cinta adhesiva se sujetó entonces sobre un tambor que podía
girar prácticamente sin frotamiento y montado sobre una máquina
de pruebas a la tracción, mientras que el extremo libre de la
cinta se sujetó al carro. Se puede controlar el movimiento del
carro que determina el arranque de la cinta adhesiva de la su-
perficie a probar que desempeña la misma misión que el dorso de
la cinta en una bobina y se puede controlar igualmente la velo-
cidad y la fuerza requerida para este arranque.

La tabla siguiente muestra la fuerza relativa de arran-
que requerida para una velocidad de 10 cm. por minuto en compa-
ración con la fuerza de arranque requerida para quitar la misma
cinta adhesiva de una película normal de celulosa regenerada
(con 14,5 % de glicerina) a la misma velocidad. Los números in-
dican las magnitudes relativas de la adherencia en las mismas
condiciones de ángulo de desenrollamiento practicadas en las má-
quinas de desenrollar y para una velocidad de desenrollado in-

249976



ferior al punto de resistencia límite definido más arriba y para las materias que poseen tal resistencia límite en el desenrollamiento.

Superficie de prueba	Fuerza relativa de arranque
1.- Etil celulosa	1,5
2.- Alcohol polivinílico	1,3
3.- Acetato de celulosa	1,2
4.- Goma laca (naranja)	1,1
5.- Estearato acetato de celulosa	1,1
6.- Celulosa regenerada (no hidrófuga)	1,0
7.- Acetato polivinílico	0,85
8.- Tri estearato de celulosa	0,6
9.- Tripalmitato de celulosa	0,55
10.- Trilaurato de celulosa	0,55
11.- Carbamato N- tetradecílico polivinílico	0,4
12.- Carbamato N-octadecílico polivinílico	0,4

5 En lo que concierne al carbamato N-octadecílico polivinílico, se descubre el mismo valor que se obtiene con alcoholes polivinílicos que resultan de la hidrólisis a 85 % o a 50 % del acetato polivinílico. El carbamato N-tetradecílico polivinílico se obtuvo a partir de alcohol polivinílico del tipo hidrolizado a 85 %.

10 En otra prueba, se ha descubierto que el revestimiento de carbamato N-octadecílico polivinílico alcanzaba su punto de resistencia límite cuando la fuerza de arranque alcanzaba de

249976



265,5 a 311,8 gr. para una cinta adhesiva de una anchura de 1,27 cm., cinta de tipo normal utilizada en las pruebas anteriores, en las cuales la velocidad de desbobinado era de aproximadamente 30 cm. por minuto. Para esta fuerza y esta velocidad de desenrollado, el revestimiento de poca adherencia pierde contacto con el revestimiento adhesivo sensible a la presión aunque se pueda aumentar la velocidad de desenrollamiento sin un aumento de fuerza e incluso con una fuerza menor que permite una gran velocidad de desenrollado.

10 En otra serie de prueba, un gran número de cintas adhesivas que incluyen diversos revestimientos del tipo caucho-resina, sensibles a la presión, fueron aplicadas sobre revestimientos de carbamato N-octadecílicos polivinílicos y se determinaron los valores relativos de la adherencia como se ha definido más arriba. Las bases cauchutadas utilizadas comprendían 15 caucho natural bruto y caucho sintético del tipo conocido con el nombre de Buna-S. Las bases resinosas pegajosas comprendían un ester de goma, resina pura de terpeno hidrocarburada cuyo punto de fusión es de 85 grados C., designada en América con el nombre de "Picolyte" y resina de cumarona-indeno hidrogenada, cuyo punto de fusión es de 150 grados C. y que es conocida 20 en América con el nombre de "Nevillite-resin". Otra composición adhesiva probada fué un copolímero de 75 : : 25 de 2-etilbutil acrilato y de etil acrilato. El valor de la adherencia relativa no excedía de 0,5 en cada caso y era generalmente mucho menor. 25

Se ha descubierto que los carbamatos polivinílicos en los cuales terminan las cadenas laterales del carbamato en un grupo alcohilo que tiene por lo menos 14 átomos de carbono en longitud tienen una eficacia general como encolado de poca ad- 30

249976



herencia frente a una gran variedad de cintas adhesivas sensibles a la presión, incluidas las cintas adhesivas que tienen proporciones relativamente importantes de resinas pegajosas. Sin embargo, los carbamatos que tienen cadenas alcohólicas más cortas pueden dar toda satisfacción en conexión con diversos adhesivos particulares. Los adhesivos sintéticos polímeros que no contiene resinas pegajosas permiten la utilización de carbamatos polivinílicos que poseen grupos alcohólicos relativamente cortos, probablemente a consecuencia de la ausencia de estas resinas pegajosas que tienen tendencia, durante el contacto, a emigrar a la capa de encolado de carbamato polivinílico. Un ejemplo de tal composición adhesiva es un copolímero de 75:25 de 2-etil-butil acrilato y de etil acrilato, para la cual se ha descubierto que los grupos alcohólicos son suficientemente largos si poseen más de 5 átomos de carbono en longitud.

En los experimentos que se han hecho para obtener los datos relativos a los informes anteriores concernientes a las longitudes de las cadenas alcohólicas, se han preparado y probado especialmente los carbamatos: amílico, heptílico, octílico, decílico, dodecílico, tetradecílico y octadecílico.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, 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:

12. - Mejoras introducidas en la fabricación de revestimientos de superficie para un artículo industrial, caracteri-

249976



zadas porque el revestimiento está constituido por una capa formada de un carbamato polivinílico en el cual las cadenas laterales carbámicas terminan en un grupo alcohólico que tiene más de 5 átomos de carbono en longitud.

5 22. - Mejoras según se reivindican en el punto 1, caracterizadas porque el revestimiento tiene dos fases obtenidas mezclando con una proporción menor de un carbamato polivinílico en el cual las cadenas laterales carbámicas terminan en un grupo alcohólico que tiene más de 5 átomos de carbono en longitud,
10 una proporción más elevada de un cuerpo de alta polimerización, susceptible de formar una película y que no tiene afinidad con el carbamato, de tal manera que este último se concentra en la superficie de la capa.

15 32. - Mejoras introducidas en la fabricación de películas no fibrosas flexibles recubiertas por un revestimiento de superficie constituido por una capa delgada de poca adhesión según los puntos anteriores, caracterizadas porque dicha película no fibrosa flexible es de materia celulósica.

20 42. - Mejoras según se reivindican en el punto 32, caracterizadas porque la capa de poca adhesión de carbamato polivinílico tiene cadenas laterales provistas de un grupo alcohólico que tiene por lo menos 14 átomos de carbono en longitud.

25 52. - Mejoras introducidas en la fabricación de cintas adhesivas sensibles a la presión, y con poder de pegado normal, caracterizadas porque dichas cintas tienen un revestimiento de superficie de poca adherencia según el punto 12.

30 62. - Mejoras introducidas en la fabricación de cintas adhesivas sensibles a la presión enrolladas sobre sí mismas en bobina, caracterizadas porque dichas cintas tienen un soporte no fibroso provisto de un revestimiento según el punto 12, no

249976



teniendo dicha cinta más que una adherencia limitada sobre este revestimiento y permitiendo su desenrollado sin explicación o arranque del adhesivo.

5 72. - Mejoras según se reivindican en el punto 62, caracterizadas porque en un modo particular de ejecución, la cinta tiene un revestimiento de poca adherencia en el cual las cadenas laterales del carbamato terminan en un grupo alcohólico que tiene por lo menos 14 átomos de carbono en longitud.

10 82. - Mejoras según se reivindican en los puntos 62 y 72, caracterizadas porque dicha cinta comprende una película soporte no fibrosa, celulósica, una capa insoluble en el agua, normalmente pegajosa y sensible a la presión, fuertemente fijada sobre toda la superficie interior del soporte y, por otra parte, un revestimiento de poca adherencia, transparente, impermeable, fijado fuertemente sobre toda la superficie exterior
15 de este mismo soporte, estando formada esta capa de poca adherencia por un carbamato polivinílico en el cual las cadenas laterales terminan en un grupo alcohólico que tiene por lo menos 14 átomos de carbono en su longitud, de tal manera que la superficie adherente no tiene en el reverso de la cinta más que
20 una adherencia limitada que permite un desenrollado fácil sin exfoliación o arranque del adhesivo.

25 92. - Mejoras introducidas en la fabricación de cintas adhesivas sensibles a la presión, normalmente pegajosas, y enrolladas sobre sí mismas en bobinas, caracterizadas porque dichas cintas poseen un soporte de papel encolado con un revestimiento de poca adherencia formado de carbamato polivinílico en el cual las cadenas laterales terminan en un grupo alcohólico que tiene más de 5 átomos en longitud, y de tal manera que el
30 adhesivo no tenga sobre el reverso de la cinta más que una adhe-

249976



rencia limitada que permita un desenrollado rápido de esta cinta sin exfoliación ni rotura y sin arranque de este adhesivo.

5 102. - Mejoras introducidas en la fabricación de cintas que tienen una película soporte de papel, caracterizadas porque dichas películas tienen el reverso encolado con una capa de poca adherencia que tiene dos fases obtenidas mezclando, con una proporción menor de un carbamato polivinílico, en el cual las cadenas laterales carbónicas terminan en un grupo alcohólico que tiene más de 5 átomos en longitud, una proporción más elevada de un cuerpo de alta polimerización, susceptible de formar una película y que no tiene afinidad con el carbamato, de tal manera que este último se concentra en la superficie de la capa y que el adhesivo, que sólo tiene una acción limitada sobre el reverso del soporte, permite un desenrollado fácil de la
15 cinta sin exfoliación, rotura o arranque del adhesivo.

20 119. - Mejoras introducidas en la fabricación de bobinas constituidas por una cinta adhesiva, cuyas dos caras están recubiertas por una capa adhesiva con poder de pegado normal, teniendo además dicha bobina, enrollada entre las espiras de la cinta, una banda de protección o forro sobre las dos caras de la cual está depositado un revestimiento o capa de poca adherencia constituida por un carbamato polivinílico, en el cual las cadenas laterales terminan en un grupo polivinílico alcohólico que tiene más de 5 átomos de carbono en longitud.

25 129. - Mejoras introducidas en la fabricación de artículos industriales que poseen una superficie cauchosa adherente sobre la cual se aplica un forro de protección amovible, teniendo dicho forro una capa de poca adherencia constituida por un carbamato polivinílico en el cual las cadenas laterales terminan en un grupo alcohólico que tiene más de 5 átomos de carbono
30

249976



no, en longitud, capa de poca adherencia por medio de la cual el forro está en contacto con la superficie cauchutada adhesiva.

132. - Mejoras introducidas en la fabricación de revestimientos de superficie para un artículo industrial.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

11 NOV. 1959

P.A.
Albergo de Elizabeta
Por Poder

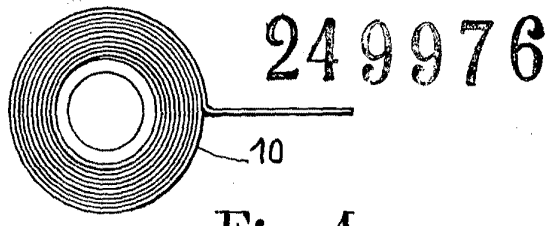


Fig: 1

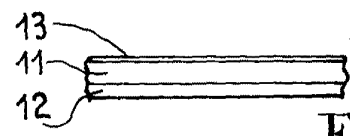


Fig: 2

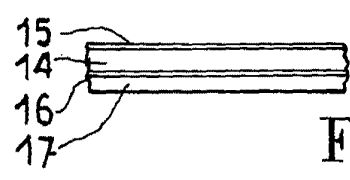


Fig: 3

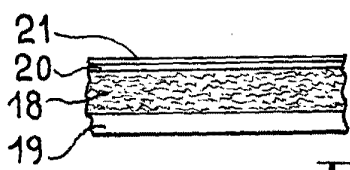


Fig: 4

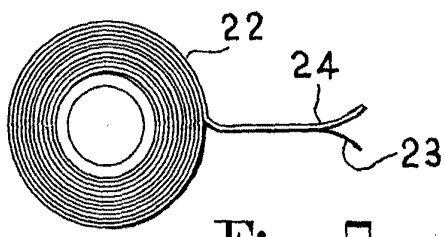


Fig: 5

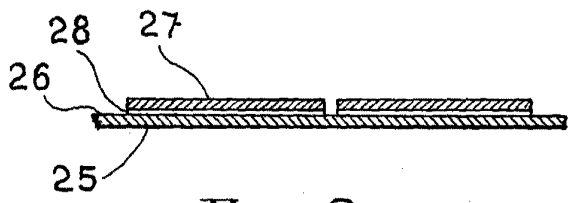


Fig: 6

Alberto de Elizaburu
Pat. Foots.
Alberto de Elizaburu