

P.- 20.761

File 15236

Jack S. Swenson

265305

265305



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIALES EN HOJAS ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESION".

La presente invención se refiere a cintas y láminas adhesivas sensibles a la presión que tienen una capa de adhesivo insoluble en agua, normalmente glutinosa y sensible a la presión, unida con firme adherencia a una película celulósica hidrófuga, flexible, fuerte y delgada que le sirve de soporte; y más particularmente a una película de un éster de celulosa hidrófuga, tal como butirato-acetato de celulosa.

La película de acetato de celulosa se viene empleando desde hace muchos años como soporte de cinta sensible a la presión, pero su permeabilidad al agua y su limitada duración a la intem

265305



perie, especialmente cuando la película está pigmentada, han
venido restringiendo su campo de aplicaciones. Los ésteres
superiores como el butirato de celulosa pueden ponerse opa-
cos con pigmentos, sin dejar de retener una notable resis-
5 tencia a la intemperie; pero son más blandas, más débiles, menos
resistentes a los disolventes y de menor punto de fusión que
el acetato de celulosa. El butirato-acetato de celulosa y el
propionato-acetato de celulosa combinan la robustez y la resis-
tencia al calor del acetato de celulosa con la reducida absor-
ción de humedad y excelente resistencia a la intemperie de los
10 ésteres de celulosa superiores; sin embargo, por cuanto el in-
ventor conoce hasta la fecha, tales ésteres mixtos no se han em-
pleado antes de ahora como soporte para cintas sensibles a la
presión.

15 Aún cuando el acetato de celulosa tiene receptividad pa-
ra con los adhesivos sensibles a la presión (o la adquiere fá-
cilmente mediante procedimientos ya conocidos), el propionato
de celulosa, el butirato de celulosa, el propionato-acetato de
celulosa y el butirato-acetato de celulosa carecen notoriamen-
te de receptividad para con las soluciones de resina y goma, al
20 quil-acrilato u otros adhesivos para cintas sensibles a la pre-
sión. Además, las películas que comprenden ésteres celulósicos
con grupos acílicos de tres o más átomos de carbono, a menudo
se arrugan, rizan o incluso destruyen por contacto con disolven-
tes orgánicos en los cuales se disuelven de ordinario los adhesi-
25 vos o los mordientes o imprimaciones potenciales, para cintas
sensibles a la presión. Los mordientes o imprimaciones de adhe-
sivo acuosos, a base de aglutinantes coloidales hidrófilos, son
muy eficaces para unir adhesivos sensibles a la presión a las
30 películas hidrófilas de celulosa regenerada para las cuales es-

- 2 -

265305



la cinta adhesiva sensible a la presión preparada de acuerdo con lo que antecede se ha empleado para marcar cubiertas de neumático, de goma elástica. El fabricante aplica a la superficie de la cubierta de neumático unos segmentos de la cinta, portadores de indicativos de identificación adecuados. A continuación, las cubiertas se exponen a la intemperie, por ejemplo, en estanterías frente a estaciones de servicio automovilísticas u otros establecimientos expendedores al por menor, donde son manejadas vigorosa y frecuentemente por empleados y presuntos compradores. En tales condiciones, las cintas adhesivas sensibles a la presión de que se disponía hasta ahora, dotadas de un soporte celulósico tal como acetato de celulosa, se han llegado a arrugar en sumo grado, agrietándose y separándose la película expuesta de la capa adhesiva. Las cintas producidas de acuerdo con la presente invención en circunstancias similares quedan unidas en su sitio, sobre la superficie de la goma, de modo uniforme y permanente.

Los ejemplos no limitativos que más adelante se exponen ilustrarán el producto y el método de esta invención.

Ejemplo 1

A 147 partes de látex de caucho natural cremoso o concentrado (62,5% de materia sólida) se les agregaron 100 partes de una dispersión polimérica de acrilato (una emulsión acuosa de 46% de materia sólida, de un polímero terciario a base, predominantemente, de etil-acrilato, conteniendo cantidades secundarias de metil-acrilato y ácido acrílico, y que se obtiene comercialmente bajo la designación registrada de "Rhoplex B-15", de la Rohm & Haas Company). Los dos látex se agitaron durante la mezcla y se trabaron luego hasta un punto suave. El preparado resultante se utilizó entonces para imprimir una película de buti

- 4 -

265305



rato-acetato de celulosa de 0,1 mm, de color blanco y obtenida por extrusión, que contenía alrededor de un 10% de TiO_2 en peso, formándose la película por extrusión de un material termoplástico compuesto principalmente de butirato-acetato de celulosa obtenido comercialmente bajo la designación de "Tenite" 457-E-H4, de la Eastman Chemical Products, Inc. Se aplicó un recubrimiento de este mordiente que contenía aproximadamente 0,4 mg de materia sólida por centímetro cuadrado, después de lo cual la película así imprimada se secó sobre una lata caliente durante unos 10 minutos a 77°C, para evaporar el agua. El recubrimiento de imprimación ya seco quedó firmemente anclado, algo vaporoso, y no glutinoso al contacto con los dedos. A continuación se aplicó, partiendo de una solución en heptano, al 18% de materia sólida, un recubrimiento equivalente a 3,8 mg/cm² de adhesivo normalmente glutinoso, para cintas sensibles a la presión, consistente esencialmente en 100 partes de caucho natural, 85 partes de una resina terpénica obtenida en el mercado bajo la designación comercial de "Piccolyte S-85", de la Pennsylvania Industrial Chemical Corp., y dos partes de un antioxidante de caucho obtenido comercialmente bajo la designación de "Santovar A", de la Monsanto Chemical Co., evaporándose luego el disolvente. El agarre del mordiente o imprimación tanto al soporte como al adhesivo era tal que la cinta, colocada en contacto de adhesivo con adhesivo podía volverse a separar sin desprendimiento o traslado del adhesivo ni de la capa de imprimación. La hinchazón y deformación del soporte de butirato-acetato de celulosa se evitó mediante el empleo de la dispersión acuosa de imprimación, que de modo sorprendente pudo ser extendida en una capa lisa y uniforme sobre la superficie de la película hidrófuga y, después de secada, se había adherido firmemente a la misma,

265305



quedando la película lisa y sin arrugas.

De esta cinta se cortaron unos cuadrados de cinco centímetros de lado, como también, para comparación, de una cinta adhesiva sensible a la presión, de tipo comercial, que comprendía un recubrimiento de adhesivo pigmentado y a base de caucho, sensible a la presión, sobre un soporte de película transparente de acetato de celulosa, y dichos cuadrados se adhirieron a unas planchas de goma sintética, de composición similar a la de las modernas cubiertas de neumático para automóviles, y se colocaron en una máquina de ensayo acelerado de intemperie obtenida comercialmente de la Atlas Electric Devices Co. bajo la designación de "Weather-O-Meter". Después de bien pasadas 400 horas de exposición a la humedad y a los rayos ultravioleta, las muestras de cinta de butirato-acetato de celulosa no habían cambiado de aspecto, en tanto que con menos de 100 horas, las muestras de cinta de acetato de celulosa estaban arrugadas y quebradizas; aún más, se habían decolorado profundamente por lixiviación de los componentes de las probetas de goma sintética, tales como antioxidantes, aceleradores y aceites que habían penetrado en la capa de adhesivo sensible a la presión.

En la película de butirato-acetato de celulosa de este ejemplo, el análisis indicó que la relación de grupos acetílicos a grupos butirílicos era de alrededor de 4:7. Las películas de mayor proporción de grupos de butirilo son más blandas, sin que tengan resistencia a la intemperie apreciablemente distinta.

Ejemplo 2

En 80 partes de agua se diluyeron 100 partes de látex de caucho natural cremoso (62,5% de materia sólida), después de lo cual se agregaron agitando 167 partes de una emulsión acuosa, de

- 6 -



265305

45% de materia sólida, de polietil-acrilato, y el preparado de látex resultante fué trabado hasta un punto suave. Este preparado se utilizó para imprimir tanto la película blanca de butirato-acetato de celulosa de 0,1 mm empleada en el ejemplo 1 como una película hidrófuga transparente de propionato-acetato de celulosa de 0,05 mm, en la cual la relación de grupos de aceti-
5 lo a grupos de propionilo era aproximadamente de 2:3. La cantidad total de mordiente o imprimación aplicada en cada caso era equivalente a unos 0,4 mg/cm². La película recubierta se hizo pasar entonces, durante 10 minutos, con el lado recubierto ha-
10 cia fuera, por sobre una lata caliente mantenida a 88°C presentando el mordiente seco una apariencia vaporosa y una superficie no glutinosa. Entonces se aplicó, partiendo de una solución de heptano, un recubrimiento de adhesivo sensible a la presión,
15 normalmente glutinoso, consistente en esencia en 100 partes de caucho natural y 75 partes de una resina de politerpeno obtenida en el comercio bajo la designación de "Piccolyte S-115", de la Pennsylvania Industrial Chemical Corp., después de lo cual se evaporó el disolvente. Ambas estructuras de cinta resultantes
20 tenían una resistencia extremadamente buena a la separación o desprendimiento; adheridas a unos paneles de ensayo o probetas de aluminio permanecieron con apariencia lisa y atractiva al cabo de una exposición de más de un año a condiciones de intemperie, aún cuando el propionato-acetato de celulosa se puso que-
25 bradizo en cierto grado.

Cuando, como sucede en los dos ejemplos precedentes, el mordiente consta esencialmente de un látex polimérico de éster de acrilato, no glutinoso, y de látex de caucho, la relación de pesos de materia sólida del éster de acrilato a materia sólida
30 del caucho puede variar entre alrededor de 0,2:1 y aproximada-



265305

mente 10:1, encontrándose los límites preferidos entre alrededor de 0,5:1 y 1,5:1. Si hay presente una cantidad sensiblemente mayor de éster de acrilato, el producto final de cinta sensible a la presión tiende a fallar por separación de la capa de adhesivo sensible a la presión respecto de la capa de imprimación o mordiente. De modo correspondiente, si hay presentes cantidades sensiblemente menores del éster de acrilato, el material terminado de cinta o lámina sensible a la presión tiende a fallar por insuficiente adherencia del recubrimiento de imprimación o mordiente a la película soporte.

Se sobrentiende que existen muchos equivalentes conocidos para los látex de caucho natural, y que, por ejemplo, pueden ponerse en lugar de éstos, y con éxito, látex de copolímeros de butadieno-estireno, poliisobutileno o goma butílica, siempre que tales materiales elastoméricos sean compatibles con el adhesivo sensible a la presión que se aplica después. Del mismo modo, es bien sabido que, en lugar del caucho natural indicado para los adhesivos de resina-caucho sensibles a la presión, de los ejemplos precedentes, pueden ponerse muchos otros materiales elastoméricos, siempre teniendo en cuenta el criterio de compatibilidad con el material elastomérico del mordiente.

Ejemplo 3

Unas cantidades aproximadamente iguales en peso, de la emulsión de polímero de acrilato ("Rhoplex B-15") mencionada en el ejemplo 1 y de un látex de 38% de materia sólida, de un copolímero de isoocetilacrilato y ácido acrílico en la proporción de 95,5/4,5 se agitaron y trabaron hasta un punto suave para obtener una emulsión de mordiente. Este mordiente se aplicó entonces sobre la película transparente de propionato-acetato de celulosa de 0,05mm, del ejemplo 2, en forma de recubrimiento de 0,4 mg/cm²,

- 8 -

265305



secándose el recubrimiento hasta la transparencia al hacer pa
sar la película, durante unos cinco minutos, con el lado recu
bierto expuesto, sobre una lata caliente mantenida a 93°C. Aún
cuando el copolímero de isooctil-acrilato y ácido acrílico pue
5 de emplearse en capas más gruesas como adhesivo para cinta sen
sible a la presión, la delgada capa de mordiente seco tenía so
lo una ligera glutinosidad. La película imprimada y seca se
recubrió luego, a razón de 2,5 a 2,9 mg/cm², con una solución
de 20% de materia sólida en heptano y alcohol propílico en pro
10 porción de 80:20, del mismo copolímero de isooctil-acrilato y
ácido acrílico, después de lo cual se evaporó el disolvente y
se bobinó en forma de rollo la cinta adhesiva resultante, sensi
ble a la presión. Como en los dos ejemplos precedentes, la cin
ta podía desenrollarse con facilidad, era fuerte y flexible,
15 resistía la separación tanto de la capa de adhesivo con respec
to al mordiente como de éste respecto del soporte, y no resul
taba afectada de modo adverso por una prolongada exposición a
la intemperie.

Cuando en esta Memoria descriptiva se utiliza la expresión
20 "éster de acrilato no glutinoso", se refiere a un metacrilato
o acrilato polimérico no más que ligeramente glutinoso al con
tacto con los dedos, cuando está seco, y por tanto inadecuado
como adhesivo para cintas sensibles a la presión. Los ésteres
adecuados "no glutinosos" comprenden los acrilatos o metacri
25 atos de metilo, etilo, propilo y butilo; los ésteres superiores
que pueden clasificarse como adhesivos para cintas, sensibles a
la presión, son en general menos eficaces a estos fines. Los
acrilatos o metacrilatos adecuados pueden también copolimerizar
se hasta con cantidades equimoleculares de otros monómeros vi
30 nílicos como, por ejemplo, acetato de vinilo o cloruro de vinilo,

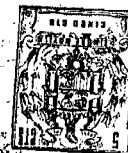
265305



o con 1 a 5% de ácido itacónico, ácido metacrílico, ácido acrílico o anhídrico maleico. La expresión "éster de acrilato normalmente glutinoso" se utiliza para designar los ésteres de acrilato o copolímeros que, una vez secos, son glutinosos al contacto con los dedos. Se ha descubierto que la relación de materia sólida de polímeros de ésteres de acrilato "no glutinosos" a materia sólida de polímeros de ésteres de acrilato "normalmente glutinosos" en los preparados mordientes aquí empleados en relación con los adhesivos de acrilato sensibles a la presión, como en el ejemplo 3, puede variar desde 0,02:1 hasta 10:1, estando la relación preferida comprendida entre alrededor de 0,04:1 y 2,5:1. Como sucede con las mezclas no glutinosas de éster de acrilato y látex de caucho, al aumentar la cantidad de adhesivo de acrilato normalmente glutinoso tiende a producirse el fallo de la cinta terminada por separación del mordiente respecto del soporte; asimismo es difícil aplicar recubrimientos adicionales a la superficie ya glutinosa. Los adhesivos de cintas de acrilato sensibles a la presión tienen una adherencia marginal o insatisfactoria a una capa de mordiente que consista por entero en éster de acrilato no glutinoso, aún cuando la inclusión en el mordiente de cantidades extremadamente pequeñas de éster de acrilato normalmente glutinoso dará por lo general un buen agarre o anclaje.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 3 de Marzo de 1960, bajo el Núm. 12.512, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales en hojas, adhesivos, sensibles a la presión, capaces de ser enrollados y desenrollados en el uso normal y de ser sometidos a exposición prolongada a ambiente exterior, sin que desarrolle carácter quebradizo, deformación o deslaminación, comprendiendo dichos materiales en hojas una película flexible e hidrófoba de ester celulósico y un recubrimiento de adhesivo a base de caucho, sensible a la presión, unido de un modo firmemente adherente a ella por una delgada capa intermedia de imprimación, que
15 comprende en mezcla uniforme el producto seco de deposición de una emulsión acuosa de (a) un ester de acrilato de alcohol polímero, capaz de formar una película sustancialmente exenta de pegajosidad y (b) un material polímero cauchoide blando y fácilmente deformable que es compatible con dicho adhesivo sensible
20 a la presión.

22º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales la película de ester celulósico flexible e hidrófoba tiene un punto de fusión superior a 93°C y contiene en esencia grupos acilo que tienen por lo menos 3 átomos de carbono.

25 3º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el respaldo de película de ester celulósico flexible e hidrófobo es acetato-butirato de celulosa.

30 4º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el respaldo de película de ester celulósico, flexible e hidrófobo es acetato-propionato de celulosa.



50.- Mejoras según el punto 19, según las cuales la ca
pa delgada de imprimación intermedia comprende en mezcla uni-
forme el producto seco de depósito de una emulsión acuosa de
(a) un ester polímero de acrilato de alcohol no pegajoso de-
5 rivedo de un alcohol que no contiene más de 4 átomos de carbo-
no y (b) un caucho blando, fácilmente deformable, del mismo ti
po que el contenido en el adhesivo sensible a la presión, sien-
do la relación ponderal de polímero de acrilato de alcohol a
caucho en dicha capa de imprimación del orden de 0,5/1 a 2/1,
10 aproximadamente.

60.- Mejoras según el punto 19, según las cuales la del-
gada capa de imprimación intermedia comprende en mezcla unifor-
me (a) desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 partes
en peso de un polímero de ester de acrilato de alcohol deriva-
15 do de un alcohol que no contiene más de 4 átomos de carbono y
(b) una parte en peso de un caucho blando, fácilmente deforma-
ble, que sea compatible con el adhesivo sensible a la presión.

70.- Mejoras según el punto 19, según las cuales la del-
gada capa de imprimación intermedia comprende en mezcla unifor-
20 me (a) al menos aproximadamente 0,02 partes en peso de un po-
límero de ester de acrilato de alcohol no pegajoso derivado de
un alcohol que no contiene más de 4 átomos de carbono y (b) una
parte en peso de un material cauchoide, normalmente pegajoso,
que consiste en un ester acrilato que sea compatible con el ad-
25 hesivo sensible a la presión.

80.- Mejoras introducidas en la fabricación de materia-
les en hojas, adhesivos, normalmente sensibles a la presión, ca
paces de ser enrollados y desenrollados en el uso normal, y de
ser sometidos a exposición prolongada a ambiente exterior y a
30 flexión repetida sin que se vuelvan quebradizos, cuyas mejoras

265305



incluyen las operaciones de preparar un líquido de imprimación que comprende una suspensión acuosa de un ester acrilato de alcohol y un material de base cauchoide, aplicar uniformemente dicho líquido de imprimación a una superficie mayor de una película de ester celulósico hidrófobo, calentar la película así recubierta a una temperatura de por lo menos 77° C durante por lo menos unos 10 minutos y aplicar luego un adhesivo sensible a la presión sobre dicha película imprimada, siendo dicho adhesivo sensible a la presión compatible con dicho material de base cauchoide.

99.- Mejoras introducidas en los métodos para hacer que los adhesivos sensibles a la presión sean capaces de formar uniones firmemente adherentes, incluyendo estos adhesivos una película de ester de celulosa flexible, hidrófoba, resistente a la intemperie, a la cual, ordinariamente, se adhieren mal los adhesivos en forma de película sensible a la presión, conteniendo dicha película grupos acetilo y grupos acilo que tienen por lo menos 3 átomos de carbono, comprendiendo estas mejoras las operaciones de preparar una emulsión acuosa de imprimación que comprende (a) un ester de acrilato relativamente no pegajoso y (b) un material de base cauchoide compatible con el adhesivo sensible a la presión que se desea emplear, aplicar uniformemente dicha emulsión de imprimación sobre una superficie mayor de dicha película y calentar la película así recubierta durante un tiempo suficiente para evaporar el agua y anclar la imprimación a dicha película.

100.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales en hojas adhesivos sensibles a la presión.

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

265305



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

Madrid,

6 JUN 1951

P.A.

- 14 -