

P- 24.078

Robert E Zenk y
William E. Lundquist
File 19.729

16 MAY. 1963



284677

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 30 de Enero de 1963, con el nº 284.677

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 2.501 Hudson Road, Maplewood, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIAL EN HOJAS "

Esta invención se refiere a un material saturado en hojas y especialmente a una nueva hoja celulósica saturada, unificada química y físicamente y a las técnicas sencillas y económicas que se emplean para fabricar el producto. Las aplicaciones preferentes y concretas para el producto de esta invención incluyen los recubrimientos posteriores de distintos productos recubiertos, tales como las cintas adhesivas que pegan solamente con la presión, abrasivos recubiertos, papel de dibujo etc.

10 Cuando un grupo de isocianato, reacciona con un gru-

284677

16 M



po hidroxilo de un alcohol, el producto que así se produce se llama uretano; cuando ambos reactivos tienen varias funciones y la reacción continúa, el producto es un poliuretano. La reacción entre el grupo isocianato y el grupo hidroxilo, se realiza a una velocidad relativamente grande, si el grupo hidroxilo es primario, por ejemplo, unido a un átomo de carbono, que está relacionado solamente con otro átomo de carbono; en el mejor de los casos, la reacción avanza solamente con lentitud y poco rendimiento si el grupo hidroxilo es secundario, por ejemplo, unido a un átomo de carbono que lo está a su vez a otros dos átomos de carbono. Los grupos de isocianato, también reaccionan fácilmente con el agua, para formar urea, con desprendimiento de CO₂ y a no ser que el material que contiene isocianato, esté preparado especialmente para "ser compatible" con el agua, ordinariamente es muy importante, excluir el agua del ambiente, en el que el material que contiene isocianato, ha de reaccionar con otras sustancias, si se desea obtener resultados uniformes y productos carentes de burbujas.

La amplitud de aplicaciones de las resinas de poliuretano, ya es conocida desde hace quizás 25 años y se han empleado ampliamente en forma de piezas fundidas, recubrimientos, gomas, adhesivos, barnices, etc. También se ha hecho una cantidad limitada de estudios, para saturar hojas fibrosas con soluciones de polímeros de poliuretano, de gran peso molecular, pero como la cantidad de los mismos que puede disolverse, es pequeña, solamente se consigue un éxito moderado, en cuanto

284677



a su penetración a través de la hoja, con lo que la resistencia a la humedad del producto terminado, no es completa. Aunque quizás se pueda considerar que es posible, el saturar un papel o tela con una mezcla de reactivos, que comprenda un diol primario, tal como un poliéster con terminaciones hidroxilo o un glicol poliéter primario tal como el polietileno glicol, con un polisocianato, tal como el tolueno 2,4-diisocianato, y entonces hacer reaccionar a estos componentes "en el lugar de empleo", con el fin de formar un poliuretano de gran peso molecular, es muy posible que se presenten dificultades en este procedimiento. La presencia de la humedad, que no puede evitarse, ya proceda de la atmósfera o de la hoja que se está saturando, da origen a reacciones secundarias cuyo sentido es difícil de predecir y que producen inconvenientes. La substancia saturadora, dura poco dentro de sus envases, si tiene gran tamaño de moléculas que intervienen en la reacción, y esta es de regulación difícil cuando dichas moléculas son pequeñas. Si los grupos de isocianato están bloqueados con el fin de retrasar su reacción a la temperatura ambiente, serán necesarias unas altas temperaturas y tiempos largos para liberarlos.

Los glicoles poliéter cuyos grupos hidróxilo tienen naturaleza secundaria, no reaccionan normalmente, con buen rendimiento con los isocianatos. Por lo tanto, aunque el glicol polipropilénico, que solamente contiene grupos hidroxilo secundarios, todavía es más barato que el glicol polietilénico y es líquido en lugar de ser sólido, en el caso de que tengan ambos pesos molecula -

284677



res parecidos, y pudiera creerse que tiene una mejor
resistencia al agua, nosotros no creemos que se le
haya hecho nunca reaccionar "en el lugar de empleo"
con un poliisocianato, con el fin de producir un po-
5 liuretano que permita impregnar materiales celulosi-
cos en hojas, antes de nuestra invención. Pero en rea-
lidad, la práctica comercial actual, que reconoce ta-
citamente las dificultades que trae consigo, el inten-
tar saturar hojas celulosicas, con composiciones que
10 producen poliuretano, se dedica a saturar papeles con
soluciones o emulsiones de materiales con terminaciones
NCO semejantes a la goma, con cadena larga y fabricados
especialmente, haciendo reaccionar glicol politetrame-
tilenico con un exceso de isocianato bifuncional y pos-
15 teriormente se aumenta la longitud de las cadenas y se
hace reticular el polímero, haciendo reaccionar los gru-
pos de isocianato del polímero con agua, tal como ocu-
rre si se expone la hoja saturada, en un ambiente de
gran humedad, durante una semana. También se dice, que
20 los grupos isocianato de la substancia, saturadora,
reaccionan con las moléculas de celulosa; sin embargo,
aún en el caso de que se verificase esta reacción, se -
ría con una amplitud muy pequeña, porque los grupos hi-
droxilo de la celulosa, la mayoría de los cuales son se-
25 cundarios, tienen que luchar con el agua cuyas reaccio-
nes son más activas, para conseguir unirse con los gru-
pos de isocianato.

De acuerdo con la invención actual, se suministra
un material celulosico en hojas, con composición quími-
ca uniforme, en el que el polímero saturador, está uni-

30

284677



do químicamente con los grupos hidroxilo de la celulo-
sa, tanto con los primarios, como con los secundarios
que son más abundantes, y con los grupos hidroxilo se-
cundarios que reaccionan con el NCO, de un poliol de
5 eter polialquileno, que contiene preferentemente y to-
davía mejor totalmente grupos hidroxilo secundarios.
El procedimiento de saturación puede realizarse emplean-
do aparatos corrientes. Su duración dentro de los enva-
ses es excelente; sin embargo su endurecimiento final,
10 se puede conseguir en 48 horas o menos, aún a la tempe-
ratura ambiente, sin que tenga importancia la humedad
del ambiente. En una ejecución preferida de esta inven-
ción, el sistema es esencialmente insensible al agua,
la cual existe normalmente en la atmósfera, en la que
15 se realiza la saturación y a la que exista en el mate-
rial celulosico que se satura y en cualquiera de los
materiales de carga que puedan eventualmente añadirse.
La unión química entre la celulosa y el eter de glicol
polialquilenico, se efectua por medio de un cataliza -
20 dor que inicia y lleva hasta casi su terminación, la
reacción que normalmente es lenta e incompleta, entre
los grupos hidroxilo secundarios y los grupos de iso -
cianato. El producto resultante que es uniforme, resis-
te al agua y a los disolventes, al calor y es transpa-
25 rente, pudiendo ser extremadamente fuerte y tenaz. Si
se desea, puede añadirse uno cualquiera, de los distin-
tos materiales de carga, ya sea para disminuir su cos -
te, o para hacer que el producto sea más apropiado pa -
ra algunas aplicaciones concretas todo lo cual se irá
30 explicando con mayores detalles, a medida que vayamos

294377



haciendo la descripción de esta invención.

Vemos pues que, la composición líquida que se emplea, para saturar materiales celulosicos en hojas, de acuerdo con esta invención, comprende un poliol de
5 eter polialquilenico, tal como un diol o triol o una combinación de estos últimos, cuyos grupos hidroxilos secundarios, por lo menos predominen, y por lo menos la cantidad estequiometricamente necesaria de un poliisocianato, ya que la saturación se realiza en presencia
10 de un compuesto metálico, que cataliza la reacción entre los grupos NCO y los grupos OH secundarios. Si solamente contiene el saturante un único poliol y este es un diol y el único poliisocianato es un diisocianato, será necesario incluir un exceso de diisocianato
15 sobre la cantidad estequiométrica para evitar el que se produzca una hoja saturada, blanda en su superficie. Este exceso puede estar comprendido entre 20% a 100% o más, siendo preferible emplear excesos del 35% al 50%. Si el único poliol secundario es un
20 triol, de poco peso molecular, por ejemplo, 700, se puede conseguir unos resultados satisfactorios, con una cantidad tan pequeña como 0,8 de grupos de isocianato por cada grupo hidroxilo, pero si el peso molecular del triol es del orden de 2.000 o mayor, se necesita
25 por lo menos, un grupo isocianato por cada grupo hidroxilo. Del mismo modo, si todos los polioles secundarios, que están presentes, ya sean dioles, trioles o ambos, son de poco peso molecular y si los grupos de isocianato proceden de un isocianato trifuncional,
30 bastarán 0,8 grupos de isocianato por cada grupo



OH. El empleo de polioles de peso molecular bajo, aumenta la velocidad de polimerización y dá origen a un producto terminado, algo más duro y más resistente a los disolventes. Como los poliisocianatos son más caros que los polioles de eter polialquilenico y como se necesitan más grupos isocianato, cuando el polirol tiene poco peso molecular, es conveniente desde el punto de vista económico, emplear saturantes que contengan polioles de un peso molecular algo mayor. Además, la saturación en los envases de las composiciones saturantes, que contienen polioles que tienen un peso molecular del orden de 2.000 o más es notablemente mayor, que la de las soluciones saturantes que contienen solamente polioles con un peso molecular del orden de 400 a 800. Conviene conseguir un compromiso, entre los distintos factores que intervienen, lo cual se consigue empleando una composición que contenga una cantidad importante de un diol de eter polialquileno que tenga un peso molecular medio comprendido entre 1.000 y 4.000, por ejemplo, 2.000 con una pequeña cantidad de triol y un diisocianato aromático, en la cantidad necesaria para suministrar, por lo menos un grupo NCO, por cada grupo OH de los polioles, prefiriéndose que el exceso sea de un 30% aprox.

Nuestra invención, vendrá explicada de un modo más completo mediante los ejemplos siguientes, que no limitan su campo de aplicación y en los que todas las partes son en peso a no ser que se diga lo contrario;



Ejemplo 1-

A 100 partes de glicol polipropilénico de un peso molecular de aproximadamente 2.000 ("Niax" Diol 2025), se añadieron 33 partes de un triol con terminaciones de hidroxilo secundario con un peso molecular de aprox. 4.400, que se fabrica haciendo reaccionar 1,2,6, hexano triol con óxido de propileno ("Niax" Triol LHT 42), 13,9 partes de tolueno 2,4-diisocianato, 98 partes de xileno, y dos partes de un antioxidante de polifenol polialquilo. En esta fórmula, la cantidad de diisocianato supera en aproximadamente un 30% a la cantidad que teóricamente sería necesaria para reaccionar con todos los grupos hidroxilo que están presentes en el diol y triol. A la solución anterior se añadieron 3,3 partes de una solución al 5% de octoato de plomo (es decir, la sal de plomo del ácido 2-etil exanoico) en tolueno, la cual cataliza la reacción entre los grupos isocianato y los grupos de hidroxilo secundario. La viscosidad de la composición resultante es de 200 centipoises aprox. y aumentaba gradualmente hasta 1.500 centipoises durante un período de 24 horas a temperatura ambiente.

Un papel crépe liso que tiene un peso básico de 30 libras (135 kg) por cada resma de papelería, compuesta de 500 hojas que miden 24 x 36 pulgadas (610 x 916 mm.) se saturó con la solución que se ha descrito en el párrafo anterior, aplicándose aprox. un 100% de saturante sólido, sobre la base del papel. Se evaporó el disolvente haciendo pasar el papel ya saturado por una estufa con aire forzado a 275º F. (135ºC), durante 3 minutos, después de lo cual se arrollaba el papel ya tratado, en

2,84677



forma de rollo. Inmediatamente después del tratamiento, el papel tenía un tacto algo grasiento, pero después de permanecer 48 horas a la temperatura ambiente, se vió que ya carecía de esta característica. Se consiguen unos resultados parecidos, pero más rápidos, ya sea calentando el papel ya saturado durante 16 horas a 150° F (66°C) o bien humedeciéndolo y dejándolo reposar ya arrollado durante una noche.

La hoja saturada de este ejemplo, fué sometida a una serie de ensayos, que vienen indicados en el cuadro I que viene a continuación en los que hizo de testigo un papel idéntico saturado con goma de butadieno : acrilonitrilo:



Cuadro I

	Resistencia a la tracción en la dirección de la máquina. Kilos por 15 mm. (Ensayo ASTM nº 328).				Desgarro Elmendorf (Ensayo ASTM D - 689) Gramos.	Reven - tamien - to Mu - llen. Ensayo ASTM D-774 kg/cm ² .	Presión MIT. Ensayo ASTM D-643 Nº de dobla - dos
Saturante	Temperat. ambiente	149°C	Después de su - mergida 4 horas en agua a tempe - ratura ambien - te.	Después de es - tar su - mergida 4 horas en di - solven - te Duco.			
Poliuretano.	6,8	4,1	2,9	2,26	194	3,92	1913
Butadieno; acrilonitrilo	6,29	1,64	0,2	0,27	95	3,22	673

Con el papel saturado que se ha descrito en el pá - rrafo anterior, se formó una cinta adhesiva sensible a la presión aprestándola posteriormente con un aldehído buti - lado urea tal como lo publicó Kellgren en la Patente U.S. m. 2.548.980, recubriendo su superficie con una resina



de neopreno-fenol que contenía oxidos de magnesio y cinc
que hacían de acelerantes catalizadores y recubriendo
después su superficie con una solución del adhesivo co-
rriente de goma y resina, dejando después que se evapore
5 el disolvente. La cinta fabricada según este Ejemplo
era transparente y de este modo podía sustituir a la cin-
ta de fibra de acetato, que se emplea mucho en las ope-
raciones de sujetar y embalar. La gran resistencia a los
disolventes, de esta cinta, hace que sea especialmente
10 util para su aplicación al recubrimiento de piezas, ta-
les como por ejemplo, las cajas de los refrigeradores y
las carrocerias de los automóviles, que se deben cubrir
a pistola con pinturas celulósicas, y arrancando después
la cinta que cubria, las zonas que no se quieren pintar.
15 Las cualidades físicas de la cinta, seguían siendo exce-
lentes, después de haber estado expuesta durante cuatro
semanas, a una atmósfera con un 100 % de humedad y a
120° F (49° C). La cinta aplicada sobre paneles de ace-
ro, también se podía quintar, sin que se desprendiese de
20 la misma el adhesivo, a 10° F (menos 12° C). Al preparar
cintas, partiendo de un papel saturado tal como el que
se describe en este Ejemplo, es conveniente, escoger
adhesivos que normalmente sean pegajosos y sensibles a
la presión, y que tengan componentes resinosos, que no
25 penetren en su material de soporte, produciéndose enton-
ces una pérdida de adherencia. Los adhesivos apropiados,
comprenden las mezclas de goma y resina de la clase pu-
blicada en la Patente de Drew, U.S.-2.410.053. Sin embar-
go, cuando hay dificultades por emigración de la resina,
30 se pueden reducir, añadiendo una mayor cantidad de resi-



na, ya sea en la cinta que la soporta, o en el adhesivo propiamente dicho.

Para averiguar el grado de reacción que existe, entre el diisocianato de tolueno, que se emplea en este Ejemplo, y los grupos hidroxilo celulósicos de la hoja de papel que se está saturando, se realizó el ensayo siguiente:

Unas muestras de 30 libras (13,5 kilos), de papel crepé, se calentaron a reflujo, con tolueno seco, durante dos horas a 120° C aprox. y después se colocaron en botellas pesadoras, y se secaron con lamparas de rayos infra rojos, en un desecador que contenía, pentóxido de fósforo. Estas botellas pesadoras, se llenaban entonces con soluciones de distintos isocianatos en tolueno seco que tenían un 25% de materia sólida, tal como se indica a continuación. durante diez minutos, después de lo cual, se decanta el isocianato sobrante, volviendo las botellas pesadoras al desecador. Entonces se secan todas las muestras, en el desecador, bajo las lámparas de rayos infrarrojos y al vacío, durante 96 horas, después de lo cual se las vuelve a pesar. La cantidad de isocianato que ha quedado sin reaccionar, se determina entonces, añadiendo amina en exceso y haciendo una nueva valoración con ClH según el método normalizado que ha propuesto la "Society of the Plastics Industries" para el análisis químico de las materias primas que se emplean para fabricar material esponjoso de uretano, según viene descrito en el folleto Du Pont HR-18 fecha 15 Diciembre 1956. La diferencia entre la cantidad de isocianato que se puso en el papel y la can



tidad hallada en el análisis es la cantidad que ha
 reaccionado con el papel. Los resultados de estos
 experimentos vienen indicados en el Cuadro 2 que
 va a continuación;

5

Cuadro 2.-

10	Isocianato	Cantidad de isocianato aplicada al papel. Mili equivalentes	Miliequivalentes de isocianato hallados	Miliequivalentes de isocianato que han reaccionado con el papel
	0-metoxi isocianato	0,04	0	0,04
	0-metoxi isocianato más octoato de plomo	1,18	0	1,18
	Isocianato de fenilo	0,07	0	0,07
15	Isocianato de fenilo mas octoato de plomo	2,38	0	2,38
	2,4-diisocianato de tolueno mas octoato de plomo	9,53	3,25	6,28
20	Producto caucoide de la reacción con terminaciones de isocianato entre el politetrametileno glicol y el exceso de 2,4-diisocianato de tolueno ("Adiprene L-100"). Solución al 60% (1)	1,35	1,32	0,03
25	"Adiprene L-100" mas octoato de plomo (1)	1,24	0,16	1,08

(1)- El papel se sumerge en la solución, se seca con papel secante y se vuelve a colocar en la botella pesadora.

284677



Del cuadro anterior, puede deducirse, que existe una reacción concreta con los grupo hidroxilo de la celulosa, la mayoría de los cuales son secundarios, si existe octoato de plomo, pero no si no existe octoato. También puede deducirse que normalmente no reacciona o reacciona poco el "Adiprene L-100" con la celulosa.

Ejemplo II

10 se añaden a 100 partes de "Niax" Diol 2025, tal como se definió en el Ejemplo I, 11,3 partes de tolueno 2,4 diisocianato, 65 partes de xilol y dos partes de un antioxidante de polifenol polialquilo. Ahora se añaden a la solución 2,2 partes de una solución al 5%
15 de octoato de plomo, con lo que la viscosidad de la composición resultante, es de aproximadamente 200 centipoises y su duración en los envases mayor de 24 horas a la temperatura ambiente. Cuando se empleó este material para saturar el mismo papel, que se empleó
20 en el Ejemplo I y la hoja saturada se calienta durante media hora a 250° F (121° C), se vió que su resistencia a la tracción, en la dirección de la máquina era de aprox. 3,8 kgs. por cm de anchura. También tenía los mismos excelentes valores de resistencia al calor, al agua, a los disolventes etc.

25 En esta fórmula, como en la del Ejemplo I, la cantidad de diisocianato, es mayor en aprox. un 30 % de la que sería teóricamente necesaria para reaccionar con todos los grupos hidroxilo, que existen en el diol; sin embargo, podrá verse que no existe ningún tríp
30 ol

204977



Aunque el saturante que se empleó en el Ejemplo I, que contiene un ingrediente trifuncional, da muy buen resultado, si solamente existe la cantidad estequiométrica de diisocianato (aunque disminuye su duración en los envases) la composición que se emplea en este Ejemplo II, necesita un exceso de isocianato, si se desea obtener resultados óptimos. En las composiciones que contienen solamente reactivos difuncionales, como ocurre en el Ejemplo II, se ha visto que es importante añadir un exceso de grupos isocianato de por lo menos un 20 %, siendo preferible que sea de un 30 a 50 %. Si solamente existe una cantidad bastante menor del 20 % de exceso de isocianato, el producto resultante es blando y no particularmente útil como saturante para un revestimiento de cintas adhesivas, sensibles a la presión. Aunque esto es mas caro, la composición puede contener hasta un 100 % de exceso de isocianato; las únicas consecuencias apreciables que se deducen a consecuencia de este sobrante son que la duración de almacenamiento en los envases aumenta y que el papel saturado tiende a romperse más fácilmente de un tiron. En algunas aplicaciones esto puede ser conveniente pero como se verá en los Ejemplos siguientes, una hoja que se pueda rasgar fácilmente se puede preparar con medios más económicos. Uno de estos es el aumentar el número de moles del componente trifuncional que esté presente, por ej. empleando una mayor cantidad de triol de polialquileno eter, substituyendo un triol primario (por ej. trimetilolpropano), un triol mezclado (por ej. glicerina), un triol

5

10

15

20

25

30

284577



secundario de cadena corta (por ej. el resultado de la reacción entre un mol de trimetilol propano con tres moles de óxido de propileno), añadir un triisocianato, o añadir combinaciones de estos ingredientes.

5

Ejemplo III

10 A 100 partes de glicol polipropileno de un peso molecular de 400 ("Niax" Diol 425) se añadió 1,5 partes de un triol de polipropileno eter, con un peso molecular de aproximadamente 700 ("Niax" Triol LHT 240). A la mezcla de polioles de polialquileno eter secundario, se añaden ahora 47,3 partes de tolueno 2,4-diisocianato. No se añadió ningún disolvente, y la viscosidad es de unos 300 centipoises y como no se añadía ningún catalizador, la composición duraba en los envases 15 varias horas. Si se hubiese añadido catalizador la duración en los envases solamente hubiera sido de unos pocos minutos.

20

Un papel crepé liso, del mismo tipo que el que se empleó en el Ejemplo I, se "catalizó" aplicando sobre el mismo una solución de octoato de plomo al 0,05 % en xileno, y evaporando el disolvente. (El octoato de plomo, también se puede aplicar en forma de emulsión). 25 El papel así catalizado se secó haciéndolo pasar por una estufa con aire en movimiento. Este papel se pudo almacenar durante varias semanas sin notarse ningún cambio importante. El papel catalizado se saturaba ahora con la composición descrita en el párrafo anterior, en una cantidad aproximadamente igual al peso 30



del papel que la debía soportar. El papel saturado se polimerizó calentándolo 3 minutos a 275º F (135º C.) después de lo cual se vió que tenía una resistencia a la tracción de 28,0 libras por pulgada de anchura (5 kg/cm de anchura) que se conseguía en el ensayo de Elmendorf por desgarro era aproximadamente de 62, que es notablemente menor que el del producto del Ejemplo I. Se cree que la relativa facilidad de desgarramiento podía atribuirse al relativamente bajo peso molecular de los materiales polioldes que se parte. Un papel saturado de esta clase es util para el recubrimiento de papel de enmascarar.

Ejemplo IV

A 800 gramos de "Niax" Diol 2025 se añadieron 267 gramos de "Niax" Triol LHT 42, 1430 gramos de xileno, 111,2 gramos de tolueno 2,4-diisocianato, 1067 gramos de arcilla calcinada, 2,4 gramos de acetato fenil mercurico, y 26,7 gramos de una solución al 5% de octoato de plomo y la composición se empleó para saturar un papel para cuerdas de 4 milésimas de pulgada (0,1 mm). Se evaporaba el disolvente y el papel saturado se polimerizaba durante una noche a 150º F (66º C.). La adición de material de carga, disminuye el coste del material saturante, y en el caso que describimos, le da opacidad del papel saturado. A pesar de la presencia del material de carga, este producto era fuerte y tenaz, siendo apropiado para su empleo como respaldo en cintas que podían imprimirse. Si se emplean materiales de carga que tienen un índice de



refracción semejante al de el poliuretano, se conserva la transparencia, y en el caso de los materiales de carga semejantes al carbonato de calcio, se puede conseguir un papel de calcar, saturando un
5 papel apropiado. El papel crepé, saturado con hasta dos partes de material de carga por cada parte de reactivo existente en la composición, resulta util en los casos en que se desea aumentar la facilidad de rotura mediante un tirón, conservando una gran
10 resistencia a los disolventes, al calor y al agua. Los compuestos de fenil mercuricos, tales como el oleato y el acetato que se emplean en este Ejemplo, o el octoato de mercurio, hacen que sea innecesario eliminar las pequeñas cantidades de agua que puedan
15 estar presentes y que ordinariamente son perjudiciales. A no ser que se tomen precauciones especiales, el octoato de plomo y naftenato de bismuto, que se describen en los demás Ejemplos, no pueden producir el grado de polimerización que se desea, cuando está
20 presente, el material de carga en la composición, que acabamos de describir. Si se desea emplear un material de carga de arcilla, empleando solo el catalizador de octoato de plomo, por ejemplo, se ha visto que es necesario, eliminar los indicios residuales
25 de agua, haciendo una operación de reflujo, en una mezcla de poliol, arcilla y tolueno. Nosotros no consideramos que sean parte de nuestra invención los catalizadores por si mismos: pero creemos que somos los primeros que los emplean en la forma que se describe en los Ejemplos.

284677



Ejemplo V

5
10
15
20
Se preparó una composición saturadora, mezclando 100 partes de un triol polieter que tenía un peso molecular de aprox. 6.000 ("Niax" Triol LHT 28), 5,95 partes de tolueno 2,4-diisocianato, 60 partes de xileno, y 5 partes de una solución de naftenato de bismuto que contiene un 6 % de bismuto en peso. Un papel para cuerdas de cuatro milésimas de pulgada (0,1 mm), se saturó con un peso igual de esta composición, se evaporó el disolvente en una estufa con circulación de aire, y se dejó el papel saturado a la temperatura y humedad ambientes durante 48 horas. Sus características de manejo fueron buenas y su resistencia a la tracción resultó de 60 libras por pulgada de anchura. (10,68 kg/cm. de anchura). Cuando se le puso un recubrimiento de pegajosidad normal y sensible a la presión, este papel resultó útil para fabricar cinta para empaquetar.

Ejemplo VI

25
30
Se preparó una composición destinada a saturar, mezclando 100 partes de un glicol polipropilénico, que tiene un peso molecular de aprox. 4.000 ("Niax" Diol 4025), 15,35 partes de "mondur CB-75" (una solución al 75% en acetato de etilo, del producto de la reacción de un mol de trimetilol propano, con tres moles de diisocianato de tolueno), 60 partes de xileno, y 3,3 partes de una solución de octoato de plomo al 5%. Un papel crepé de 30 libras (13,5 kg), saturado



con esta composición, se vió que tenía una resistencia a la tracción de aprox. 20,5 libras por pulgada de anchura (3,65 kg/cm de anchura), y un número de desgarramiento Elmendorf de 99. Este producto daba buen resultado, en la fabricación de cinta para sujetar.

Ejemplo VII

Se preparó una composición para saturar, mezclando 400 partes de un glicol polipropilénico difuncional, que tenía un peso molecular de 1.000 ("Niax" Diol 1025), 400 partes de un glicol polipropilénico difuncional, con un peso molecular de 2.000 ("Niax" Diol 2025), 400 partes de un triol poliéter, con un peso molecular de 4.400 ("Niax" Triol LHT 42), 400 partes de un triol poliéter con un peso molecular de 3.000 ("Niax" Triol LG 56), 400 partes de un triol poliéter, con un peso molecular de 1.500 ("Niax" Triol LHT 112), 28 partes de 2,4-diisocianato de tolueno, 97 partes de TiO_2 , 2 partes de pigmento verde de Sherwood, 1 parte de negro de humo, 1.000 partes de xileno y 15 partes de una solución de octoato de plomo al 20 % en xileno. Un papel de soporte Kraft del calibre de 3,8 milésimas de pulgada (0,096 mm) y pesando 28 libras (12,6 kg) la resma de fabricante de papel, se saturó con la composición que acabamos de describir, empleándose aproximadamente 23 libras (10,4 kg) de saturante (peso en seco), por cada resma. El papel ya saturado, se secó entonces y se polimerizó parcialmente, haciéndolo pasar por un túnel de aire caliente, durante 4 minutos, siendo la temperatura del aire de 250° F (121° C) y la velocidad del aire de aprox.

284677



500 pies por minuto (150 metros por minuto). La hoja se pasó entonces a través de un baño de vapor a baja presión (10 psi) (7 atmósferas) con el fin de humedecerla ligeramente y entonces se arrolló.

5 Un acabado previo de latex de butadieno: acrilonitrilo, de la clase que se emplea generalmente en la fabricación de papel de lija resistente al agua, se aplicó entonces sobre una de las caras del papel parcialmente saturado, empleándose 5,1 libras (2,29 kilos) 10 (peso en seco) por resma. Entonces se polimerizó el papel durante 48 horas a 75° F. (23° C.) y con 50% de humedad relativa. Se vió que ahora tenía un espesor de 4,0 milésimas de pulgada (0,1 mm) y una resistencia a la tracción en seco de 27,5 libras por pulgada de anchura (4,9 kg/cm. de anchura). Después de tenerlo sumergido en agua durante 4 minutos, se vió que su resistencia a la tracción era de 18,0 libras por pulgada de anchura (3,2 kg/cm. de anchura). El resultado del ensayo de desgarre Elmendorf fué de 72, número que aumentaba hasta 148 después de sumergir el papel en agua. 15 20

El papel saturado y con acabado previo, se recubrió en su cara que tenía el acabado previo, con un barniz corriente de los que se emplean para hacer papel de lija y que contiene resinas alquídicas. Se aplicó mineral de carburo de silicio de la Calidad 240, polimerizándose dicha capa durante 20 horas a 210° F (99° C.). 25 El producto recibió posteriormente un acabado especial para los papeles de lija, por medio de una resina corriente destinada a esta clase de acabados y se calentó otra vez durante 20 horas a 210° F (99° C.). El pro 30

254677



ducto abrasivo con recubrimiento que así se fabricaba, tenía muy buen rendimiento al lijar las superficies de la clase que se aplica ordinariamente sobre las carrocerías de los automóviles antes de pintarlas al Duco. La resistencia al arrugamiento y a la rotura eran por lo menos tan buenas como las del mejor material abrasivo recubierto resistente al agua y disponible en el comercio actualmente. Su resistencia al desgarramiento era extraordinaria.

Ejemplo VIII

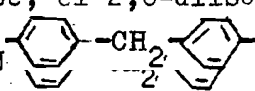
Se preparó una composición para saturar, mezclando 100 partes de un triol polieter secundario, que tenía un peso molecular de aproximadamente 400 ("Niax Triol IK-380"), 100 partes de xileno, 71 partes de 2,4-diisocianato de tolueno y 2,5 partes de una solución de octoato de plomo al 5% en xileno. Una tela para ropa azul de trabajo, estirada, que pesaba 42 grains por cada 24 pulgadas cuadradas (1,72 gramos por cada 100 cm²) se saturó con una cantidad de la composición que acabamos de describir que era aproximadamente igual en peso, al de la tela. La tela ya saturada se puso en una estufa seca a 250° F (122° C) durante 15 minutos. Entonces se llenó la estufa de vapor durante 10 minutos, después de lo cual se retiró la tela, arrollándola en forma de rollo, y se acondicionó a 70° F (22° C) y 15% de humedad relativa, durante 25 horas. La resistencia a la tracción tanto en la dirección de la trama como de la urdimbre, era mayor que la de cualquier tela de soporte corriente, con acabado de almidón.

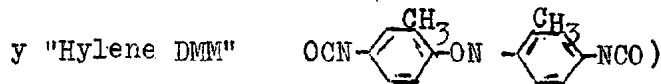
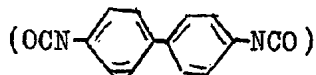
284677



tiramiento con 50 y 100 libras de tensión por cada pulgada de anchura (8,9 y 17,8 kg/cm de anchura), era por lo menos un 10 % menor que el del material corriente. La resistencia a la rotura por tracción era aproximadamente la misma en ambos casos. Ambos productos tenían mucha flexibilidad y un "tacto" conveniente.

Esta tela se recubrió entonces en la forma corriente, con una capa de fenol-formol, mineral de óxido de aluminio, calidad 120 y un apresto para papel de lija de fenol-formol. La hoja recubierta de abrasivo, que se conseguía de este modo, se empleó para lijar unas barras de acero de 1/2 pulgada x 1/2 pulgada (12 x 12 mm) bajo una presión de 40 libras por pulgada cuadrada (2,8 kilos por cm. cuadrado). El producto de tela recubierta de abrasivo de este Ejemplo, lijaba más acero y perdía menos peso, que otro producto que hizo de testigo, que esencialmente era idéntico al anterior, en todos los sentidos, excepto en que su tela de soporte estaba rellena del modo corriente con almidón y cola.

Resulta evidente de la descripción anterior, que nuestra invención no debe considerarse como que está limitada a las ejecuciones concretas que se han publicado. Por ejemplo, los poliisocianatos que pueden ser apropiados, son además de los que ya hemos citado concretamente, el 2,6-diisocianato de tolueno, "Hylene M" (OCN--NCO), "Nacconate 200"



5

10

15

20

y también algunos triisocyanatos trifuncionales tales como el, 4,4',4" -Triisocianato trifenil metano o bien el polifenil poliisocianato. Del mismo modo, aunque los polioles de eter polipropilenico, representan una fuente barata y de fácil consecución para conseguir materiales que contengan grupos de hidroxilos secundarios, también se pueden emplear con éxito los polioles de eter polibutileno, tales como el glicol polibutilenico. También pueden usarse, aún los homólogos más elevados del polirol de eter polialquilenico, pero su coste actual disminuye su conveniencia. Del mismo modo los polioles y los poliisocianatos que se emplean para introducir propiedades tridimensionales y dureza, pueden contener mas de tres grupos funcionales. Según lo anterior, nuestra invención debe interpretarse después de conocer por completo la doctrina de los equivalentes y su finalidad queda limitada solamente a lo que se cita en las reivindicaciones siguientes.

25

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 31 de Enero de 1963, bajo el Nº 170.233, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

284677



- N O T A -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de la presente solici-
tud de Patente de Invención en España, por VEINTE
años, son los siguientes:

10 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de
material en hojas química y físicamente unificado y
entrelazado, caracterizadas porque el mismo compren-
de una hoja celulósica fibrosa saturada y reacciona-
da con el producto de reacción de poliuretano cura-
do in situ de un eter poliol de polialcoholeno ter-
minado en hidroxilo secundario y un poliisocianato
15 presente en cantidad suficiente para dar al menos
un grupo NCO por cada grupo OH de dicho polieter,
aproximadamente.

20 2.- Mejoras introducidas en la fabricación de
material en hojas celulósico, saturado de poliureta-
no, según las cuales el saturante está químicamente
entrelazado con la celulosa del material en hojas,
formado haciendo reaccionar los grupos hidroxilo de
la celulosa y los grupos hidroxilo de un polieter
poliol terminado en hidroxilo secundario con un peso
25 molecular de 400 a 6000, aproximadamente, con un po-
liisocianato en presencia de un compuesto metálico
que cataliza la reacción de acabado de grupos hidro-
xilo secundarios y grupos isocianato, estando presen-
te el poliisocianato en cantidad suficiente para dar
30 por lo menos un grupo NCO aproximadamente por cada



grupo OH de dicho polieter.

5 3.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas químicamente unificado y entrelazado y que comprende una hoja celulósica que tiene distribuido en toda su masa y químicamente unido con ella, un poliuretano formado in situ por la interreac-
10 ción de los grupos OH de la celulosa y los grupos OH de un eter de glicol polialcohílenico con los grupos NCO de un diisocianato en presencia de un compuesto metálico que cataliza la reacción de grupos hidroxilo secundarios con grupos isocianato, estando presente el diisocianato en una cantidad suficiente para dar más de un grupo NCO por cada grupo OH del glicol.

15 4.- Mejoras según el punto 3, según las cuales el diisocianato está presente en una cantidad suficiente para dar entre 1,2 y 2,0 grupos NCO por cada grupo OH del glicol.

20 5.- Mejoras según el punto 3, según las cuales el diisocianato está presente en una cantidad suficiente para dar entre 1,35 y 1,50 grupos NCO por cada grupo OH del glicol.

25 6.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas química y físicamente unificado y entrelazado, caracterizadas porque el mismo comprende una hoja celulósica fibrosa saturada y reaccionada con el producto de reacción de poliuretano curado in situ de un polieter de triol terminado en hidroxilo secundario y un diisocianato que está presente en cantidad suficiente para dar por lo menos aproximadamente
30 te un grupo NCO por cada grupo OH de dicho triol.



7.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas química y físicamente unificado y entrelazado, caracterizadas porque el mismo comprende una hoja celulósica fibrosa saturada y reaccionada con el producto de reacción de poliuretano curado in situ de una composición saturante consistente esencialmente en ingredientes que comprenden un poliisocianato, un polieter de glicol terminado en hidroxilo secundario y una cantidad secundaria de un material trifuncional reactivo con los grupos terminales de otro de los ingredientes citados, siendo el número total de grupos NCO equivalente por lo menos al número total de grupos hidroxilo en el saturante antes del curado.

8.- Mejoras según el punto 7, según las cuales el material trifuncional es un triisocianato.

9.- Mejoras según el punto 7, según las cuales el material trifuncional es un triol.

10.- Mejoras según el punto 9, según las cuales el número total de grupos NCO excede del número total de grupos hidroxilo en el saturante antes del curado.

11.- Mejoras según el punto 9, según las cuales el número total de grupos NCO es de 120% a 200% del número total de grupos OH en el saturante antes del curado.

12.- Mejoras según el punto 9, según las cuales el número total de grupos NCO es de 135% a 150% del número total de grupos OH en el saturante antes del curado.

284677

284677



13.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas revestido, caracterizadas porque el mismo comprende un revestimiento firmemente unido por adherencia sobre un material en hojas química y físicamente unificado y unido que comprende una hoja celulósica fibrosa saturada y reaccionada con el producto de reacción de poliuretano curado in situ de un polieter de polioliol terminado en hidroxilos secundario y por lo menos una cantidad estequiométrica de poliisocianato.

14.- Mejoras introducidas en la fabricación de cintas adhesivas sensibles a la presión caracterizadas porque las mismas comprenden un adhesivo normalmente pegajoso y sensible a la tensión unido firmemente por adherencia a un material en hojas química y físicamente unificado y entrelazado que comprende una hoja celulósica fibrosa saturada y reaccionada con el producto de reacción de poliuretano curado in situ de un polieter de polioliol terminado en hidroxilo secundario y un poliisocianato presente en cantidades suficientes para dar al menos aproximadamente un grupo NCO por cada grupo OH de dicho polieter.

15.- Mejoras introducidas en la fabricación de cintas adhesivas sensibles a la presión caracterizadas porque las mismas comprenden un adhesivo normalmente pegajoso y sensible a la presión unido firmemente por adherencia a un material en hojas química y físicamente unificado y unido que comprende una hoja de papel saturada y reaccionada con el producto de reacción de poliuretano curado in situ de polioles, una mayor proporción de los cuales es polipropileno diol



y una cantidad secundaria es un eter trióxico de
póliálcohileno, y una cantidad de diisocianato su
ficiente para dar un exceso estequiométrico de gru
pos NCO para reaccionar con los grupos OH de dichos
polioles.

16.- Mejoras introducidas en la fabricación
de cintas ocultadoras sensibles a la presión que
son fuertes, resistentes a los disolventes, resis-
tentes al calor, resistentes al agua y fácilmente
rompibles cuando se desee, caracterizadas porque
las mismas comprenden un adhesivo normalmente pega
joso y sensible a la presión unido firmemente por
adherencia a un material en hojas química y fisi-
camente unificado y unido que comprende una hoja
de papel rizado saturado y reaccionado con el pro-
ducto de reacción sólido curado in situ de una com
posición saturante inicialmente líquida que compren
de polioles una mayor parte de los cuales es poli -
propileno glicol con un peso molecular en la gama
de 1000 a 4000 y una cantidad secundaria es un eter
trióxico de polipropileno, un material de carga
desmenuzado para comunicar opacidad, una cantidad
de diisocianato aromático suficiente para dar un
exceso estequiométrico de grupos NCO para reaccio-
nar con los grupos OH del diol y el triol, y un
compuesto metálico que cataliza la reacción nor -
malmente lenta entre los grupos hidroxilos secunda
rio y los grupos isocianato.

284677

17.- Mejoras introducidas en la producción de
un material en hojas químicamente unificado y entre



lazado, caracterizadas por las operaciones de: ha-
cer una composición saturante líquida que compren-
de un poliol terminado en hidroxilo secundario y
un poliisocianato que normalmente es ineficazmente
reactivo con dicho poliol, siendo la relación de
5 grupos NCO proporcionados por dicho poliisocianato.
con grupos OH proporcionados por dicho poliol de por
lo menos 1:1 aproximadamente, saturar una hoja celu-
lósica fibrosa con dicha composición y, en presencia
10 de un compuesto que cataliza la reacción entre gru-
pos isocianato y grupos hidroxilo secundario, hacer
reaccionar entre sí la celulosa, el poliol y el po-
liisocianato.

18.- Mejoras según el punto 17, según las cua-
15 les el compuesto que cataliza la reacción entre gru-
pos isocianato y grupos hidroxilo secundario está
incluido en la composición saturante líquida.

19.- Mejoras según el punto 17, según las cua-
les el material en hojas es impregnado con el com-
20 puesto que cataliza la reacción entre grupos isocia-
nato y grupos hidroxilo secundario antes de que la
composición saturante líquida se introduzca en el
material en hojas.

20.- Mejoras introducidas en la fabricación
25 de material en hojas.

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

284677



La presente Memoria consta de treintaiuna ho-
jas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 16 MAY. 1963

Ministerio de Hacienda
Por Placer
[Handwritten signature]

284677