

9 JUL 1968

P.- 38.411  
Case No DCP 4280



1968

353895

**Memoria descriptiva**

**para solicitar PATENTE DE INVENCION**

**porveinte años**

**a nombre de THE DUNLOP COMPANY LIMITED**

**entidad / de nacionalidad británica**

**con domicilio en Dunlop House, Ryder Street, St. James's,  
Londres, Inglaterra.**

**por:**

**" UN METODO DE FABRICAR UN ADHESIVO SENSI-  
BLE A LA PRESION "**

**(Clase Internacional CO8g CO9j)**



Esta Invención se refiere a composiciones adhesivas, sensibles a la presión y a métodos para su fabricación.

5 Según la presente Invención, se describe un método para fabricar un adhesivo sensible a la presión, que comprende el hacer reaccionar conjuntamente un poliol y un poliisocianato para formar un prepolímero reactivo, habiendo exceso estequiométrico de poliol o de poliisocianato, y hacer reaccionar el prepolímero con más poliisocianato o más poliol -lo que depende de los grupos reactivos del prepolímero- para formar un producto de reacción reticulado, que tiene longitud de cadena de 130 átomos de cadena como mínimo, siendo uno de los compuestos reaccionantes trifuncional, al menos en una de las etapas de la reacción.

10 La Invención incluye también, adhesivos sensibles a la presión, fabricados por el método anterior.

15 Como podrá apreciarse, el método de la Invención, puede realizarse de dos maneras, es decir, el prepolímero reactivo puede obtenerse por uno de estos dos caminos:

20 (A) - Haciendo reaccionar un exceso de poliisocianato con un poliol para formar un prepolímero poliisocianato de cadena ampliada.

25 (B) - Haciendo reaccionar un exceso de poliol con poliisocianato para formar un prepolímero poliol de cadena ampliada.

30 En el caso del método (A), el poliisocianato de cadena ampliada, se hace entonces reaccionar con más poliol para formar el producto de reacción reticulado y en el caso del método (B), el poliol de cadena ampliada se ha



ce reaccionar con más poliisocianato para formar el producto de reacción reticulada.

En un método preferente, según este aspecto de la Invención, las cantidades totales de poliol y poliisocianato empleadas, son sustancialmente, cantidades estequiométricas.

El término "longitud de cadena" se usa para indicar la longitud de una cadena en términos de átomos de cadena, medida desde el punto de unión de una de sus ramificaciones de cadena, hasta un punto adyacente de unión de otra ramificación de cadena de la cadena primeramente mencionada, o medida desde el punto de unión de una ramificación de cadena de la cadena primeramente mencionada, hasta el extremo de la cadena primeramente mencionada, si la cadena primeramente mencionada está libre de uniones por un extremo. Todas las cadenas principales, incluyendo las cadenas de reticulación, deben tener la longitud de cadena especificada.

La expresión "átomos de cadena", se refiere, solamente, a los átomos de la cadena principal y no incluye átomos de las cadenas ramificadas secundarias.

Preferiblemente, el prepolímero y el agente de reticulación se aplican en estado líquido, a un substrato, -tal como papel o tela o una lámina de plástico delgada-, sobre el que reaccionan para formar una composición adhesiva sensible a la presión.

La expresión "composición adhesiva sensible a la presión" se usa en esta Memoria descriptiva para indicar una composición que permanece ligeramente adhesiva en una amplia zona de temperaturas, a saber, por lo menos en-



tre -20°C y 70°C, que se adhiere a la mayor parte de las superficies cuando se aplica una presión ligera, a temperatura ambiente, en ausencia de calor, humedad u otros agentes.

5 Los polioles empleados en esta Invención pueden ser: hexoles, por ejemplo sorbitol; pentoles, por ejemplo arabitol; tetroles, por ejemplo pentaeritrol; o trioles, como por ejemplo glicerina. También pueden usarse en lugar de los polioles sin modificar, copolímeros de  
10 estos polioles y óxido de propileno y/u óxido de etileno. Ejemplos de dioles que pueden emplearse son poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol). Ejemplos de alcoholes monovalentes que pueden emplearse son: metil oxitol y n-butanol.

15 Pueden emplearse en esta Invención, diferentes combinaciones de compuestos conteniendo grupos hidróxilo, es decir: alcoholes monovalentes, dioles, trioles, etc.; por ejemplo, una sola clase de tetrol o triol, mezclas de diferentes tetroles y/o trioles que tengan diferentes pesos moleculares, mezclas de una o más clases de dioles y mezclas de una o más clases de tetroles y/o trioles  
20 y una o más clases de alcoholes monovalentes.

La longitud de cadena promedio, en términos del número de átomos en la cadena, del producto de reacción, que producirán un determinado polirol y un determinado poliisocianato, se determina por el siguiente método. Como  
25 ejemplo, un copolímero de glicerina y óxido de propileno que tiene un peso molecular de 5000 se hace reaccionar con la cantidad estequiométrica de 4,4'-diisocianato difenil metano. El peso atómico promedio conjunto de cada rama del  
30 triol, se toma como  $\frac{5000}{3}$ , es decir, 1666. Cada rama del



5 triol se toma como constituida por unidades de óxido de propileno (-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-) y cada unidad, tiene un peso atómico conjunto de 58 que se toma como equivalente a solo tres átomos, a saber, los átomos de cadena -C-C-O-. Por tanto, el número de átomos de cadena en cada rama de una  
10 unidad de triol, en el producto de reacción, es  $1666 \times \frac{3}{58}$ , es decir, 86. Las unidades de 4,4'-diisocianato difenilmetano en el producto de reacción, tienen la fórmula -CO-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH-CO, por lo que el número de átomos de cadena, se toma como 11 (tomando tres átomos de cadena por cada grupo -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-). Así cada longitud de cadena en el producto de reacción tendrá un número promedio de átomos de cadena igual a  $86 + 11 + 86$ , es decir, 183.

15 El poliisocianato orgánico usado en esta Invención, puede ser alifático o aromático, por ejemplo 4,4'-diisocianato difenilmetano, diisocianato de tolieno, diisocianato de hexametileno, triisocianato de trifenilmetano, 2,4'-triisocianato eter difenílico e isocianato de polifenilo polimetilénico.

20 Por lo general, se añade a la mezcla de reacción un catalizador tal como el dilaurato de dibutil estaño o el octanoato estannoso.

25 También, si se desea, puede incorporarse un antioxidante a la mezcla de reacción antes del curado. Este tiene el efecto de estabilizar la composición adhesiva frente a los cambios durante el envejecimiento.

30 Las composiciones adhesivas, sensibles a la presión, de esta Invención, tienen la ventaja de que el grado de adherencia e intransferencia de la composición no cambian apreciablemente en una amplia zona de temperaturas,



a saber: entre -20°C y 120°C.

El prepolímero y el agente de reticulación pueden hacerse reaccionar conjuntamente, para proporcionar un adhesivo sensible a la presión, "in situ", por ejemplo, impregnando un sustrato de papel o de tela, o el polímero puede disolverse o suspenderse en un disolvente o en un medio de dispersión.

La Invención se ilustra en los siguientes ejemplos:

10 EJEMPLO 1.-

Este Ejemplo, describe la preparación de dos adhesivos, sensibles a la presión, en la que se prepara en primer lugar, un prepolímero reactivo, utilizando un exceso de diisocianato. La cantidad de diisocianato usada fué doble de la cantidad requerida para reaccionar completamente con el poliol empleado.

5,0 partes en peso del diisocianato de longitud de cadena de 11 átomos (diisocianato de dicitclohexilmetano), se hicieron reaccionar con 10 partes en peso de un diol, polipropilén glicol, existente en el comercio, de peso molecular 2000 y longitud de cadena de 103 átomos de cadena.

La reacción se realizó durante dos horas a 70°C, empleando un catalizador organometálico. Se obtuvo un prepolímero reactivo, consistente en un diisocianato de cadena ampliada, que tenía una longitud de cadena de 125 átomos de cadena.

6,0 partes en peso de este diisocianato ampliado, se hicieron reaccionar entonces con 10 partes en peso de un triol de peso molecular 6000, que tenía una lon



5 longitud de cadena efectiva de 103 átomos de cadena, a 70°C, usando de nuevo un catalizador organometálico y un antioxidante. El producto resultó un adhesivo sensible a la presión, satisfactorio, que tenía una longitud de cadena de 331 átomos de cadena.

10 7,5 partes en peso del diisocianato de cadena ampliada, anterior, se hicieron reaccionar en las mismas condiciones con 10 partes en peso de un triol de peso molecular 5000, que tenía una longitud de cadena efectiva de 86 átomos de cadena. De nuevo, el producto resultó ser un adhesivo sensible a la presión, satisfactorio, que tenía, en esta ocasión, una longitud de cadena de 297 átomos de cadena.

EJEMPLO II.-

15 Este Ejemplo describe también la preparación de un adhesivo, sensible a la presión, en la que el prepolímero reactivo es un diisocianato de cadena ampliada. De nuevo, la cantidad de diisocianato empleada fué doble de la requerida para reaccionar estequiométricamente con el polirol. El diisocianato usado fué un diisocianato prepolímero ampliado-polieter, existente en el comercio, de longitud de cadena de 40 átomos de cadena y peso molecular 350, y el polirol fué un triol de peso molecular 8000 y longitud de cadena efectiva de 138 átomos de cadena.

25 Se hicieron reaccionar 3,2 partes en peso del diisocianato con 10 partes en peso del triol durante 2 horas a 70°C, usando un catalizador organometálico; El prepolímero reactivo así obtenido, resultó ser un isocianato trifuncional que tenía una longitud de cadena efectiva de 178 átomos de cadena.

30



Se hicieron reaccionar 13,2 partes en peso del isocianato trifuncional con 10 partes en peso del mismo triol durante 2 horas a 70°C, empleando un catalizador organometálico y un antioxidante.

5 El producto resultó ser un adhesivo, sensible a la presión, satisfactorio, que tenía una longitud de cadena, entre los lugares de inserción de las ramificaciones, de 316 átomos de cadena.

EJEMPLO III.-

10 Este Ejemplo describe la preparación de un adhesivo, sensible a la presión, en que se preparan, en primer lugar, dos prepolímeros reactivos, siendo uno de ellos un poliol de cadena ampliada y el otro un poliisocianato de cadena ampliada. El poliol usado para preparar el  
15 poliol de cadena ampliada, fué un diol de peso molecular 2000 y que tenía una longitud de cadena de 103 átomos de cadena. Se hicieron reaccionar durante 2 horas a 70°C en presencia de un catalizador organometálico, 10 partes en peso de este diol con 0,625 partes en peso de un diisocianato de longitud de cadena de 11 átomos (diisocianato de  
20 dicitclohexilmetano), es decir, se usó el doble de la cantidad estequiométrica de diol.

El prepolímero reactivo así formado, resultó ser un diol de cadena ampliada con longitud de cadena  
25 de 217 átomos de cadena.

Para preparar el poliisocianato de cadena ampliada, se hicieron reaccionar 6 partes en peso del diisocianato prepolímero ampliado-polieter, existente en el comercio, con 10 partes en peso del triol de peso molecular  
30 6000 y longitud de cadena de 103 átomos de cadena, de nuevo



a 70°C durante 2 horas, en presencia de un catalizador organometálico. El isocianato de cadena ampliada, así producido, resultó ser un isocianato trifuncional de longitud de cadena efectiva de 143 átomos de cadena.

5                    El isocianato de cadena ampliada y el poli-  
liol de cadena ampliada, se hicieron reaccionar, conjuntamente, durante 2 horas a 70°C en presencia de un catalizador organometálico y un antioxidante. El producto resultó ser un adhesivo sensible a la presión, satisfactorio, que  
10 tenía una longitud de cadena de 503 átomos de cadena, entre los lugares de inserción de las ramificaciones.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 16 de Mayo de 1967, bajo el Nº 22624/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.  
15

- N O T A -

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

20                    1.- Un método de fabricar un adhesivo, sensible a la presión, que comprende el hacer reaccionar conjuntamente un polioliol y un poliisocianato para formar un prepolímero reactivo, habiendo exceso estequiométrico de po-

9 JUL



5 liol o de poliisocianato, y hacer reaccionar el prepolímero con más poliisocianato o más poliol, lo que depende de los grupos reactivos del prepolímero, para formar un producto de reacción, reticulado, que tiene longitud de cadena de 130 átomos de cadena, como mínimo, siendo uno de los compuestos reaccionantes trifuncional, al menos en una de las etapas de la reacción.

10 2.- Un método, según la reivindicación 1, en el que el prepolímero reactivo se forma con un exceso de poliisocianato.

3.- Un método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que las cantidades totales de poliol y de poliisocianato usadas, son, sustancialmente, cantidades estequiométricas.

15 4.- Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el poliisocianato es 4,4'-diisocianato difenilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno, triisocianato de trifenil metano, 2,4'-triisocianato éterdifenílico, isocianato de polifenilo polimetilénico o mezclas de los mismos.

20 5.- Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el poliol usado es sorbitol, arabitol, pentaeritrol, glicerina, copolímeros de éstos con óxido de etileno y/u óxido de propileno, o mezclas de los mismos.

25 6.- Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se usan como compuestos reaccionantes poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), metil oxitol, n-butanol, o mezclas de los mismos.

30 7.- Un método, según cualquiera de las

9 JUL



reivindicaciones 1 a 6, en el que se emplea un acelerador.

8.- UN METODO DE FAERICAR UN ADHESIVO  
SENSIBLE A LA PRESION.

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

Esta Memoria consta de once hojas escri-  
tas por una sola de sus caras.

Madrid, 9 JUL 1968

P. A.

Alberto de Euzkadi  
*[Handwritten signature]*