

AB.

361126

X20540 - Bragole.-

336611012265



PATENTE DE INVENCION

a nombre de:

USM CORPORATION - de nacionalidad norteamericana - domiciliada en 140 Federal Street, BOSTON (Mass. EE.UU.)

por:

"Procedimiento para mejorar la adhesividad de materiales de resina de polímero".

Memoria descriptiva

Esta invención se relaciona con procedimientos adhesivos y particularmente con procedimientos para mejorar la adhesividad de materiales de resina polímera de baja energía con mate-



riales de resina de esta clase que tienen una adhesividad superficial mejorada.

5 Los materiales plásticos de polialquileno, particularmente polietileno y polipropileno, presentan muchas características convenientes, que comprenden inercia con respecto a la mayoría de las sustancias químicas y solventes a las temperaturas comunes, resistencia a la electricidad, tenacidad y flexibilidad. En virtud de estas y otras propiedades, ha sido conveniente emplear estos materiales en numerosas relaciones
10 en que se requiere la unión del material con sí mismo y con otras superficies.

Estos materiales presentan una naturaleza superficial cerosa, a veces similar a la parafina, o sea que tienen una baja tensión superficial crítica de humedecimiento, que impide
15 la adhesión mediante los agentes adhesivos o de recubrimiento comúnmente empleados. En muchas relaciones, por ejemplo en el uso de material en hoja de polietileno flexible o la superposición de polietileno a materiales en hoja flexible, se pueden usar adhesivos fundidos calientes que actúan de modo que
20 se funden o se integran con la superficie de polietileno para unir la superficie. Sin embargo hay muchas relaciones en que, debido a la rigidez de los materiales que deben ser combinados o debido a contornos especiales u otros factores, no es posible utilizar estos sistemas adhesivos fundidos calientes.

25 Una de las finalidades de esta invención es alterar el carácter superficial de estos materiales de baja tensión de humedecimiento superficial hasta un estado en el cual pueden unirse fácilmente mediante adhesivos.

Otra finalidad es proveer un procedimiento simple y práctico
30 para unir adhesivamente superficies de baja energía superficial empleando adhesivos del tipo en solución.

Otra finalidad de esta invención es proveer un artículo



que tiene una porción de cuerpo principal que está compuesta por un material de resina de polímero de baja tensión de humedecimiento superficial y una superficie que puede ser unida adhesivamente y que está integrada en el cuerpo principal del material.

5

Para estas finalidades, y de acuerdo con una de las particularidades de esta invención, se somete un cuerpo de material de resina polímera de baja tensión de humedecimiento superficial a radiación ultravioleta en una medida suficiente para producir una superficie reactiva que puede incluir hidroxilo y grupos no saturados en su superficie, y se hace reaccionar entonces con un poli-isocianato que se combina con los grupos hidroxilo formados por radiación para formar una superficie integral sobre el cuerpo de resina capaz de unirse mediante adhesivos. Se aplica adhesivo a la superficie, y con el adhesivo en condición activa, se aplica el cuerpo contra la superficie de un segundo cuerpo con el cual debe ser unido.

10

15

20

25

30

Los materiales a los cuales se trata de acuerdo con el procedimiento de esta invención son sustratos de baja tensión de humedecimiento superficial, que debido a esta característica son difíciles de humedecer y unir con adhesivos. Los materiales considerados como poseedores de baja energía superficial son aquellos cuya tensión superficial crítica de humedecimiento es 35 dinas/cm o menos, según se determina mediante mediciones del ángulo de contacto (ver pág. 20 de "Contact Angle, Wettability and Adhesives", Nº 43 de "Advances in Chemistry Series", publicado en 1964, por American Chemical Society). Dentro de la categoría están incluidos el polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno y propileno solamente o con un porcentaje muy bajo de un dieno no conjugado, por ejemplo el terpolímero comercial EPDM que comprende aproximadamente 64% de etileno, aproximadamente 34% de propileno y aproximadamente



2% de 1,4-hexadieno, y polímeros que contienen fluor tales como fluoruro de polivinilo y fluoruro de polivinilideno. Los polímeros para tratamiento mediante el presente procedimiento deben tener por lo menos algún hidrógeno sobre una cadena de carbono en una unidad repetitiva en la cadena del polímero.

La primera etapa en el procedimiento es el tratamiento de la superficie del material mediante radiación ultravioleta. La radiación ultravioleta bombardea la superficie del material plástico con fotones que excitan las moléculas y causan cambios químicos y electrónicos en las moléculas de la superficie. Se ha comprobado que la radiación ultravioleta a una longitud de onda de 2000 a 3.500 Å para 100 W/seg/pie², y de preferencia aproximadamente 1000 a 6000 W/seg/pie², determina un cambio en la superficie, de tal naturaleza que, por tratamiento con poliisocianato, se obtiene una superficie capaz de unirse adhesivamente. Se ha comprobado también que un depósito de un fotosensibilizador tal como una cetona aumenta la eficacia de la radiación ultravioleta de manera que se pueden emplear períodos de radiación mas breves. Las cetonas útiles incluyen benzofenona, acetofenona, benzoina 2-acetonafona, etc. Estos fotosensibilizadores son fotorreductores y son eficaces bajo la acción de radiación para tomar un hidrógeno de un átomo de carbono en una cadena en escisión de la misma. Se cree que la radiación determina la formación de un hidroperóxido y también una no saturación en la superficie del material polímero y que el hidroperóxido pasa a un hidróxido. A continuación, los grupos hidroxilos en la superficie reaccionarán con poliisocianato para formar una superficie capaz de unirse adhesivamente. Se sugiere esta explicación solamente como una posible ayuda para comprender esta invención y se comprenderá que la patentabilidad del procedimiento y del artículo no dependen de la variación de esta explicación.



La siguiente etapa es tratamiento de la superficie irradiada con rayos ultravioletas, mediante un poli-isocianato. Los poli-isocianatos preferidos son aquellos que tienen una funcionalidad -NCO de mas de dos, tales como el tri-isocianato de trifenilmetano y el poli-isocianato de poliarileno (funcionalidad -NCO de 2,8). Estos materiales se pueden aplicar en una solución de solvente orgánico. No son necesarias condiciones especiales de temperatura o tiempo para el contacto y se ha comprobado que se obtienen los resultados deseados simplemente esparciendo una solución sobre la superficie irradiada con rayos ultravioletas y eliminando por frotamiento el exceso, llevándose a cabo el tratamiento completo a la temperatura ambiente.

Para el isocianato se puede utilizar cualquier solvente conveniente. En general se prefiere el empleo de solventes volátiles que se evaporan con rapidez. Los solventes útiles comprenden cloruro de metileno, metil etil cetona, y tetrahidrofurano; sin embargo se pueden usar otros solventes que no interfieren con la actividad del isocianato. Se pueden usar soluciones que contienen una cantidad tan pequeña como 1% en peso del isocianato, aunque es preferible para conseguir una mayor eficacia, la utilización de concentraciones de por lo menos 10%. Se cree que grupos -NCO del poli-isocianato reaccionan con grupos hidroxilo formados sobre la superficie del material de manera que tal superficie, después del tratamiento con el poli-isocianato, es un estrato de poliuretano integralmente unido con el cuerpo principal del material de baja energía superficial.

Se ha comprobado que los adhesivos que son útiles para unir poliuretanos, son eficaces para formar uniones fuertes con la superficie que ha sido irradiada y tratada con poli-isocianato. Entre los adhesivos que se ha comprobado que son útiles



se encuentra una solución de un glicol uretano de poliéster lineal, por ejemplo una solución de Estane en solventes orgánicos. Se ha usado también una solución de un glicol uretano de poliéster y una solución de poliéster resinoso que se
5 obtiene por condensación y polimerización de por lo menos un ácido orgánico dibásico con por lo menos un glicol. Los ácidos dibásicos apropiados incluyen ácidos dibásicos aromáticos, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido fenil indano dicarboxílico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, y otros,
10 y ácidos dibásicos alifáticos tales como ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico y otros. Los glicoles útiles incluyen 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, glicol etilénico, etc. Se pueden producir los políesteres por condensación de un ácido dibásico o mas de uno, y un glicol o mas de uno. Se puede pro-
15 ducir también los poliésteres por polimerización de lactonas tales como E caprolactonas.

En una modificación del procedimiento, se puede incorporar el poli-isocianato, necesario para reacción con la superficie irradiada, al adhesivo o a una solución diluida del adhesivo. Esta modificación puede eliminar la etapa separada de
20 tratamiento con poli-isocianato, o puede proveer un recubrimiento de fácil unión, aun después de prolongado reposo, mediante otro recubrimiento de adhesivo. En esta solución de adhesivo, el poli-isocianato deberá estar presente en una medida de
25 por lo menos aproximadamente 1%.

Cuando se usan adhesivos del tipo en solución, la unión con adhesivo puede involucrar la aplicación de la solución, evaporación del solvente y luego activación del material adhesivo así depositado, ya sea mediante un solvente o por calor.

30 Se dan los siguientes ejemplos para que se pueda comprender mas fácilmente esta invención, y se comprenderá que la misma no se limita a los materiales o condiciones de tratamiento particulares indicados en los ejemplos.



EJEMPLO 1º

Se prepara la siguiente serie de uniones en que se unen adhesivamente tiras de tejido de fibra de poliéster (Dacron) recubierta con terpolímero de etileno-propileno-1,4-hexadieno (EPDM), cara recubierta contra cara recubierta. Se irradian las superficies de las caras recubiertas con ultravioleta de acuerdo con lo indicado, y se le aplica entonces un "frotamiento -NCO", es decir se pinta la superficie con una solución de un di-isocianato o un poli-isocianato en solvente volátil en concentraciones variables quitando por frotamiento el exceso y dejando que la superficie se seque de acuerdo con lo indicado en la tabla que se acompaña. Se aplica, entonces a las superficies así tratadas, un recubrimiento adhesivo de una solución de 15% de sólidos en tetrahidrofurano, de un poliuretano lineal que se obtiene por condensación de 1 mol de glicol de poliéster (Niax Polyol D-560) a partir de polimerización de una lactona y que tiene un peso molecular de aproximadamente 2000, con 2 moles de bis-(4-fenil isocianato) de metileno y extensión de la cadena del producto de condensación con 1,4-butano diol. El producto de extensión de la cadena tiene una temperatura de transición a vidrio de -45°C y la solución de 15% de sólidos tiene una viscosidad Brookfield de aproximadamente 2200 centipoises. En cada caso se deja secar el adhesivo durante 3 h y se le activa entonces aplicando a pincel tetrahidrofurano y prensando contra una superficie recubierta adhesiva similar. Se ensayan las uniones adhesivas después de 3 días en un aparato probador de tracción por arrancamiento para separar las tiras a razón de 30,5 cm/min.

En aquellos tratamientos que involucran radiación, se lleva a cabo disponiendo la superficie a una distancia de 12,7 cm con respecto a una lámpara ultravioleta de 1500 W (Longitud de onda principal 2537 \AA) durante periodos de tiempo cal-



culados para dar la dosis indicada. El tratamiento fotosensibilizador comporta el cepillar la superficie expuesta del recubrimiento con una solución de 32% de sólidos de benzofenona en toluol y evaporar el solvente antes de someter la muestra a radiación ultravioleta.

En la tabla I, en la columna "Carácter del fallo" el término "interfacial" significa que el fallo es un arrancamiento del adhesivo con respecto al terpolímero de etileno propileno dieno en la intersuperficie. Esto indica la imposibilidad del adhesivo de establecer un contacto adhesivo humectante con la superficie del terpolímero. El término "delaminación" se refiere al verdadero arrancamiento del material terpolímero con respecto a la base de tejido e indica que la unión entre el adhesivo y el material terpolímero es excelente, de modo que la unión adhesiva resulta mas fuerte que la unión entre el terpolímero y la base de tejido.

Los resultados enumerados demuestran que el frotamiento con poli-isocianato de la superficie irradiada es considerablemente mas eficaz que el di-isocianato para establecer un carácter superficial que proporciona uniones fuertes con el adhesivo aplicado. Sin embargo, con las superficies mas fuertemente irradiadas, aun el di-isocianato permite el establecimiento de uniones suficientemente fuertes para ciertas finalidades. Corresponde observar también que aunque una solución con 1% de sólidos de isocianato produce resultados sensibles, particularmente con las superficies mas altamente irradiadas, se obtienen resultados marcadamente superiores con las soluciones de isocianato de mayor concentración.



TABLA I

<u>Irradiación</u>	<u>Frotamiento -NCO</u>	<u>Tracción de arrancamiento en g/cm de anchura</u>	<u>Carácter del fallo</u>
Sin irradiación	70% MDI ¹⁾	537	Interfacial
"	20% MDI	1,79	"
"	1% MDI	89	"
"	70% PAPI ²⁾	895	"
"	20% PAPI	1160	"
"	1% PAPI	268	"
100 W/seg	70% MDI	537	"
"	20% MDI	179	"
"	1% MDI	179	"
"	70% PAPI	1790	Delaminación intensa
"	20% PAPI	1340	Principalmente interfacial
"	1% PAPI	447	Principalmente interfacial
1000 W/seg	70% MDI	1070	Interfacial
"	20% MDI	356	"
"	1% MDI	356	"
"	70% PAPI	2510	Delaminación intensa
"	20% PAPI	1790	Cierta delaminación
"	1% PAPI	712	Interfacial
Superficie tratada del fotosensibilizador			
100 W/seg	70% MDI	1424	Principalmente interfacial
"	20% MDI	712	"
"	1% MDI	537	"
"	70% PAPI	2680	Delaminación completa
"	20% PAPI	2510	"
"	1% PAPI	712	Principalmente interfacial

- 1) Solución de bis(4-fenil isocianato) de metileno en tetrahidrofurano.
- 2) Solución de poli-isocianato de poliarileno (equivalente -NCO 2,8) en tetrahidrofurano.



EJEMPLO 2º

Se preparan las siguientes series de uniones en las que se unen entre sí tiras de película de resina de fluoruro de polivinilo de un espesor de aproximadamente 0,0508 mm para formar juntas traslapadas. A las superficies de las tiras de película que se deben unir, se les aplican tratamientos previos de acuerdo con lo indicado en la tabla que se acompaña, aplicándoles, además, un recubrimiento adhesivo de una solución de 15% de sólidos en tetrahidrofurano de un poliuretano lineal que se obtiene por condensación de 1 mol de glicol de poliéster (Niax Polyol D-560) por polimerización de una lactona y que tiene un peso molecular de aproximadamente 2000, con dos moles de bis(4-fenil isocianato) de metileno y extensión de la cadena del producto de condensación mediante 1,4-butano diol. En cada caso se deja secar el adhesivo durante 3 h y se le activa entonces por cepillado con tetrahidrofurano y se presiona contra la superficie recubierta con adhesivo similar. Después de 3 días se ensayan las uniones adhesivas en un aparato probador a tracción de arrancamiento para separar las tiras a razón de 30,5 cm/min.

En los tratamientos que involucran irradiación, se lleva esto a cabo disponiendo la superficie a una distancia de 12,7 cm con respecto a una lámpara ultravioleta de 1500 W (longitud de onda principal 2537 Å). El tratamiento fotosensibilizador comprende el cepillar la superficie expuesta del recubrimiento con una solución de 32% de sólidos de benzofenona en toluol y evaporar el solvente antes de someter la muestra a irradiación ultravioleta.



TABLA II

<u>Irradiación</u>	<u>Frotamiento -NCO</u>	<u>Tracción de arrancamiento en g/cm de anchura</u>	<u>Carácter del fallo</u>
Sin irradiación	nada	179	Interfacial
100 W/seg	nada	268	"
Sin radiación sin sensibilizador	PAPI ¹⁾	179	"
100 W/seg	PAPI	356	Cohesivo
300 W/seg	PAPI	356	"
500 W/seg	PAPI	537	"
1000 W/seg	PAPI	537	Cohesivo y material
2000 W/seg	PAPI	712	material
3000 W/seg	PAPI	712	"
Sensibilizador			
100 W/seg	PAPI	537	Principalmente cohesivo
500 W/seg	PAPI	537	Material
1000 W/seg	PAPI	801	"

1) Solución de 20% de sólidos de poli-isocianato de poliarileno (equivalente -NCO 2,8) en tetrahidrofurano.

20 En la tabla II, en la columna "Carácter del fallo" el término "interfacial" significa que el fallo consiste en el arrancamiento del adhesivo con respecto al terpolímero de etileno propileno dieno en la intersuperficie. Esto es un indicio de que el adhesivo no alcanza a establecer un contacto humectante y adhesivo apropiado con el material de terpolímero. El término "cohesivo" se refiere a defecto dentro del adhesivo e indica que aunque se establece un cierto grado de contacto humectante y adhesivo entre el adhesivo y el material terpolímero, el contacto resulta no satisfactorio. El término "material" indica que la unificación entre el adhesivo y el material terpolímero es tan fuerte que el material mismo, es decir, la película de fluoruro de polivinilo falla bajo los esfuerzos aplicados en el probador por tracción de arrancamiento.

25

30



Según se puede ver en la tabla, la combinación del tratamiento de irradiación con el frotamiento con isocianato es considerablemente más eficaz, ya sea que el frotamiento con isocianato solamente, o el tratamiento con irradiación solamente. En efecto, en este sentido el frotamiento con isocianato sin irradiación no proporciona ventaja con respecto a la superficie que no ha sido frotada con isocianato. En combinación con el frotamiento con isocianato, resulta que la resistencia de la unión aumenta con el aumento de la radiación hasta aproximadamente 3000 W/seg/pie². La tabla muestra también que el pretratamiento de la superficie con un fotosensibilizador reduce la dosis de irradiación que se necesita para obtener un determinado nivel de resistencia de unión.

EJEMPLO 3º

Se cepilla un elemento de polietileno elevador de talón con una solución al 30% de benzofenona en toluol y se seca. Se dispone la superficie así recubierta a 12,7 cm con respecto a una lámpara ultravioleta de 1500 W (longitud de onda principal 2537 Å) y se la somete a irradiación durante 45 seg. Se cepilla la superficie irradiada del elevador de talón con una solución de poli-isocianato de poliarileno (PAPI) al 70% en metil etil cetona que tiene una funcionalidad total de isocianato de 2,8 grupos -NCO por molécula y que se entiende es una mezcla de un di-isocianato, un tri-isocianato y un pequeño porcentaje de tetraisocianato. Se quita la solución por frotamiento de la superficie directamente después de haberla aplicado con cepillo.

Se trata también una superficie de un talón de goma al cual se debe unir al elemento elevador de talón de polietileno, con la solución de poli-isocianato y se limpia frotando. Luego se recubre las superficies del elevador de talón de polietileno y del talón de goma, a los cuales se debe unir, con una solución de 15% de sólidos en peso de un glicol uretano de poliéster



lineal (Estano) en tetrahidrofurano y se deja secar los recubrimientos durante aproximadamente 3 h. Se activa entonces las superficies con calor infrarrojo durante 30 seg para llevar las temperaturas de superficie hasta aproximadamente 73,9°C, y se montan y presan entre sí el talón y el elemento elevador de polietileno. Por enfriamiento la unión resulta muy fuerte y el talón y el elemento elevador de talón son inseparables sin destrucción.

EJEMPLO 4º

Se cepilla un elemento elevador de talón de polietileno con una solución de benzofenona al 30% en toluol y se seca. Se dispone la superficie así recubierta a 12,7µm de una lámpara ultravioleta de 1500 W (longitud de onda principal 2537 Å) y se somete a irradiación durante 45 seg. Se recubre la superficie irradiada del elevador de talón con una solución adhesiva que comprende una mezcla de 10 partes en volumen de una solución al 15% en peso en tetrahidrofurano, de un poliuretano lineal que se obtiene por condensación de 1 mol de un poliéster, (Niox Polyol D-560) de un peso molecular de aproximadamente 2000 por polimerización de una lactona, con 2 moles de bis(4-fenil isocianato) de metileno, y extensión de cadena del profundo de condensación con 1,4-butano diol incorporándose a dicha solución 2 partes en volumen de una solución de tri-isocianato de trifenilmetano al 20% en peso en cloruro de metileno. Se deja secar durante 3 h la superficie así recubierta.

Se trata una superficie de un talón de goma que se debe unir al elemento elevador de talón de polietileno, con una solución de poli-isocianato de poliarileno (PAPI), al 70% en metil etil cetona. Se limpia la solución por frotamiento de la superficie, directamente después de haberla aplicado mediante cepillo. Luego se recubren las superficies del elevador de talón de polietileno y del talón de goma, que se deben unir, con una solución



al 15% de poliuretano lineal mencionado mas arriba en tetra-
hidrofurano y se dejan secar los recubrimientos durante 3 h.
Se activan entonces las superficies mediante calor infrarrojo
durante 30 seg para llevar la temperatura de la superficie apro-
ximadamente a 73,9°C y se montan y presan entre sí el talón y
5 el elemento elevador de polietileno. Por enfriamiento la unión
es muy fuerte y el talón y el elemento elevador de talón son
inseparables sin destrucción.

EJEMPLO 5º

10 Se somete tejido de dacron recubierto con terpolímero
(EPDM) de aproximadamente 64% de etileno, aproximadamente 34%
de propileno y aproximadamente 2% de 1,4-hexadieno, a irradia-
ción durante 10 seg a una distancia de 12,7cm de una lámpara
ultravioleta de 1500 W (longitud de onda principal 2537 Å).
15 Esto corresponde a una irradiación de 1000 W/seg/pie². Después
de la irradiación, se cepilla la superficie del recubrimiento
así irradiado, con una solución de poli-isocianato de polianile-
no (PAPI) de 70% de sólidos en metil etil cetona, se elimina el
exceso por frotamiento y se deja secar la solución.

20 Entonces la superficie de poli-isocianato así tratada se
recubre con una solución de adhesivo que comprende 25% de sólidos
en tetrahidrofurano de un copoliéster que se obtiene por
condensación de 27 partes en peso de ácido tereftálico, 6,6 par-
tes en peso de anhídrido hexahidroftálico y 17,65 partes en
25 peso de ácido sebáico con 15,7 partes en peso de ciclohexano-
dimetanol y 26,1 partes en peso de 1,4-butano diol, teniendo
el copoliéster un punto de fusión de 120-130°C. Se deja secar
el recubrimiento adhesivo. Luego se cepilla el recubrimiento ad-
sivo con tetrahidrofurano y se presan entre sí las superficies
30 de dos porciones del tejido recubierto. En un ensayo de trac-
ción de arrancamiento a razón de 30,5 cm/min, se obtiene una
resistencia de unión de 2,15 kg/cm de anchura.



EJEMPLO 6º

Se somete tejido de dacron recubierto con terpolímero de etileno propileno dieno (EPDM) a irradiación durante 1 seg a una distancia de 12,7 cm con respecto a una lámpara ultravioleta de 1500 W. Esto corresponde a una irradiación de aproximadamente 100 W/seg/pie². Después de la irradiación de cepilla la superficie del recubrimiento así irradiado con una solución de 20% de sólidos de tri-isocianato de trifenilmetano en cloruro de metileno. Se elimina el exceso por frotamiento y se deja secar la solución.

Se recubre entonces la superficie tratada con poli-isocianato, con una solución adhesiva que comprende 15% en peso, en tetrahidrofurano, de un poliuretano lineal que se obtiene por condensación de 1 mol de un poliéster, (Niax Polyol D-560) (peso molecular aproximadamente 2000) por polimerización de una lactona, con 2 moles de bis(4-fenil isocianato) de metileno, y extensión de la cadena del producto de condensación con 1,4-butano diol. Se deja secar el recubrimiento adhesivo durante aproximadamente 3h. Se activa entonces el recubrimiento adhesivo por exposición a calor infrarrojo durante 30seg llevando la temperatura de la superficie hasta aproximadamente 73,9°C y se presan entre sí las superficies de dos porciones del tejido recubierto. En un ensayo de tracción de arrancamiento, a razón de 30,5 cm/min, se obtiene una resistencia de unión de aproximadamente 2,15 kg/cm de anchura.

EJEMPLO 7º

Se cepilla una cinta de polipropileno con una solución de 50% de sólidos de benzofenona en tetrahidrofurano y se deja secar. Luego se somete la superficie de la cinta así recubierta a irradiación durante 10 seg a una distancia de 12,7 cm con respecto a una lámpara de rayas ultravioleta de 1500 W. Después de la irradiación se cepilla la superficie del recubrimiento



irradiado con una solución de 70% de sólidos de poli-isocianato de poliarileno (PAPI) en metil etil cetona, se elimina el exceso por frotamiento y se deja secar la solución.

5 Se recubre entonces la superficie tratada con poli-isocianato con una solución adhesiva de un uretano de poliéster lineal (Estano) en tetrahidrofurano y se deja secar el recubrimiento durante 3 h. Se somete entonces la superficie así recubierta a calor infrarrojo durante aproximadamente 30 seg para llevar la temperatura de la superficie aproximadamente a 165°C y se prensan entre sí las superficies de dos porciones de la cinta.

10 En un ensayo de tracción de arrancamiento a razón de 2,15 cm/min, se obtiene una resistencia de unión de aproximadamente 1,79 kg/cm de anchura.

EJEMPLO 8º

15 Se somete un tejido de dacron recubierto con un copolímero similar a la goma de aproximadamente 98% de poli-isobutileno y 2% de un isopreno (goma butílica), a irradiación durante 1 seg a una distancia de 12,7 cm con respecto a una lámpara ultravioleta de 1500 W.

20 Después de la irradiación se cepilla la superficie de una porción del recubrimiento así irradiado con una solución de 1% de sólidos de bis(4,4'-fenil) isocianato de metileno y se cepilla otra porción de la superficie con una solución de 70% de sólidos de bis(4-fenil) isocianato de metilo, eliminando el exceso por frotamiento en cada caso y se deja secar la solución.

25 Se recubren entonces las superficies tratadas con poliisocianato con una solución adhesiva que comprende 15% de sólidos en solución de tetrahidrofurano de un poliuretano lineal que se obtiene por condensación de 1 mol de poliéster (peso molecular aproximadamente 2000) por polimerización de una lactona, con 2 moles de bis(4-fenil)isocianato de metilo y extensión de la cadena del condensado con 1,4-butano diol. Se dejan secar los

30



recubrimientos adhesivos. Luego se cepillan los recubrimientos adhesivos con tetrahidrofurano y se presan entre sí las superficies de dos porciones de la tela recubierta con adhesivo.

En un ensayo de tracción de arrancamiento a razón de
5 30,5 cm/min, se obtiene en cada caso una resistencia de unión de aproximadamente 2,68 kg/cm de anchura.

N O T A

10 Se reivindica como objeto de esta Patente de Invención:

1.- Procedimiento para mejorar la adhesividad de materiales de resina de polímero que tienen por lo menos algún hidrógeno sobre una cadena de carbono en una unidad repetitiva en la cadena del polímero y que tienen una tensión superficial crítica de humedecimiento no mayor de 35 dinas/cm, para permitir
15 que el material sea fácilmente humedecido y unido por adhesivos, caracterizado por las etapas de tratar una superficie de dicho cuerpo por radiación ultravioleta y hacer reaccionar dicha superficie con un poli-isocianato.

20 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el poli-isocianato tiene una funcionalidad -NCO de más de 2.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la resina es un miembro del grupo que comprende
25 fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, polietileno, polipropileno y copolímeros de etileno y propileno que contienen un pequeño porcentaje de un dieno no conjugado.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la radiación es por lo menos de 100 W/Seg por
30 cada $9,29 \text{ dm}^2$ a una longitud de onda de 2000 a 3500 \AA .

5.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque la radiación es aproximadamente de 1000 a 6000 W/seg por cada $9,29 \text{ dm}^2$.



6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por aplicar un fotosensibilizador a la superficie antes de la radiación.

5 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el tratamiento con poli-isocianato comprende, la etapa de aplicar el poli-isocianato a la superficie como una solución en un solvente orgánico volátil inerte, siendo por lo menos aproximadamente de 10% la concentración de poliisocianato de dicha solución.

10 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el tratamiento con poli-isocianato comprende, la etapa de aplicar el poli-isocianato a la superficie en solución mezclado con una solución adhesiva en un solvente orgánico volátil inerte, siendo por lo menos de 10% la concentración del
15 poli-isocianato de dicha solución.

9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque el adhesivo se elige del grupo que comprende poliéter glicol uretanos, poliéster glicol uretanos, poliésteres resinosos de la condensación y polimerización de por lo menos un ácido orgánico dibásico y por lo menos un glicol, y poliésteres resinosos
20 de la polimerización de lactonas.

10.- Procedimiento para mejorar la adhesividad de materiales de resina de polímero.

Esta memoria consta de dieciocho hojas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 28 NOV. 1968

P. A.

