

400125

13 MAR 1972



P.- 50.232

File Nº 907.352
U.S.Ser. Nº 119.838
Leonard A. Tushaus

Memoria descriptiva

Int. Cl. ³ <u>C09J</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 3M Center, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE PRODUCIR UN ADHESIVO SENSIBLE A LA PRESSION A BASE DE POLIURETANO"

(Clase Internacional C09j)

400 125



Este invento se refiere a adhesivos de poliuretano sensibles a la presión, y a cintas adhesivas hechas a partir de ellos, y a métodos para preparar los adhesivos.

5 Adhesivos sensibles a la presión y cintas adhesivas que tienen excelentes propiedades y adherencia a numerosos sustratos han sido proporcionados en el pasado por medio de composiciones de resinas cauchoides y de modo más reciente por medio de composiciones de polímeros de acrilato. A pesar de sus deseables propiedades, estos
10 adhesivos no han combinado la resistencia a los disolventes con una elevada adherencia de película, elevada pegadura rápida y alta resistencia al cizallamiento. Por ejemplo, estos adhesivos no han sido apropiados para utilizar
15 se en ambientes en donde están expuestos a disolventes orgánicos, dado que los adhesivos que tienen adecuadas propiedades de adherencia de película, de pegadura rápida y de resistencia al cizallamiento no son resistentes a los disolventes, mientras que adhesivos que tienen una adecuada
20 resistencia a los disolventes están limitados en cuanto a sus aplicaciones a causa de que no tienen adecuadas propiedades de adherencia de película, de pegadura rápida, y de resistencia al cizallamiento.

25 Se conocen en la técnica ciertos adhesivos sensibles a la presión a base de poliuretano que tienen alguna resistencia a los disolventes. Por ejemplo, polímeros de uretano hechos pegajosos por medio de diversos agentes comunicadores de pegajosidad no reactivos se describen en las patentes de los Estados Unidos números 3.246.049 (de
30 Webber), expedida el 12 de abril de 1966 y 3.437.622 (de

400 125

13 MA



Dahl) expedida el 8 de abril de 1969. Sin embargo, estos adhesivos requieren tiempos de curado relativamente largos y generalmente son defectuosos en una o más propiedades de adherencia.

5 Otros adhesivos a base de poliuretano sensibles a la presión se describen en la patente británica 1.113.925 (Dunlop Co., Ltd.), publicada el 15 de mayo de 1.968; en la patente de los Estados Unidos 2.983.693 (Sievers), expedida el 9 de mayo de 1.961; y en la patente de los Estados Unidos número 3.515.773 (Dahl), expedida el 2 de junio de 1.970. Estos adhesivos no utilizan agentes comunicadores de pegajosidad y no han sido encontrados satisfactorios para utilizarse como adhesivos sensibles a la presión a causa de su baja adherencia de película y su baja pegadura rápida.

15 El presente invento considera la resolución de estos problemas por medio de la creación de adhesivos de poliuretano sensibles a la presión y de cintas adhesivas que combinan las propiedades de elevada adherencia de película, elevada pegadura rápida y alta resistencia al cizallamiento con resistencia a disolventes hidrocarbonados. Esta combinación de propiedades hace a estos adhesivos particularmente adaptados para ser utilizados en ambientes expuestos a disolventes hidrocarbonados. Las propiedades adhesivas pueden ser hechas variar a deseo haciendo variar los componentes de reacción con el fin de proporcionar un equilibrio deseado de propiedades, tales como acrecentada sensibilidad al agua, acrecentada adherencia de película o acrecentada pegadura rápida.

30 De acuerdo con el invento, los adhesivos de po



liuretano sensibles a la presión que tienen las propieda-
des combinadas de elevada adherencia de película, de ele-
vada pegadura rápida, alta resistencia al cizallamiento y
resistencia a disolventes hidrocarbonados comprenden: (1)
5 un producto de reacción de poliuretano reticulado, prefe-
riblemente aplicado como recubrimiento y hecho reaccionar
"in situ" sobre un respaldo de cinta, derivándose este
producto de una mezcla de reacción que comprende poliéte-
res o poliésteres terminados en varios grupos hidroxilo y
10 poliisocianatos que proporciona un producto que tiene un
peso molecular entre reticulaciones de aproximadamente
6000 a aproximadamente 40.000, de modo preferible de apro-
ximadamente 6.500 a aproximadamente 20.000, y una concen-
tración de grupos uretano de aproximadamente 0,7 a 1,3
15 por 1000 g de polímero y 2) un agente comunicador de pega-
jidad que comprende el producto de reacción de alcoholes
terpénicos cíclicos e isocianatos aromáticos. El agente
comunicador de pegajidad puede ser o no ser capaz de
reaccionar con radicales isocianato o radicales hidroxilo
20 y es mezclado con la mezcla de reacción de poliuretano
arriba mencionada antes de completarse la reacción de for-
mación de poliuretano. Si el agente comunicador de pegajo-
sidad es capaz de reaccionar, puede reaccionar con uno o
más componentes de la mezcla de reacción de poliuretano.

25 Las deseables propiedades de los adhesivos sen-
sibles a la presión del invento se obtienen combinando el
agente comunicador de pegajidad a base de alcohol terpé-
nico cíclico e isocianato aromático, que se ha descrito,
con un producto de reacción de poliuretano reticulado. El
30 producto de reacción de uretano, para proporcionar las



propiedades deseadas, debe tener un peso molecular entre reticulaciones de aproximadamente 6.000 a aproximadamente 40.000 y una concentración de grupos uretano de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,3 por 1000 g de polímero.

5 El peso molecular entre reticulaciones es el peso molecular medio de cadenas que conectan dos lugares de reticulación. Este valor es $2/3$ del peso molecular por reticulación, que está definido como la unidad de peso de polímero dividida por el número de uniones de reticulación en

10 la unidad de peso de polímero. Por ejemplo, si un poliuretano fuese preparado a partir de 1000 gramos de reactivos, utilizando una proporción estequiométrica de reactivos, y 0,25 moles de triol en los 1000 gramos, siendo difuncionales todos los otros reactivos, el peso molecular hipotético por reticulación sería de $1000/0,25$, o sea de 4.000. El

15 contenido de uretano es definido como los equivalentes de uretano por 1000 gramos de polímero.

Los polímeros de poliuretano que tienen las propiedades anteriores se pueden obtener por diversos métodos. Uno de ellos consiste en preparar un polímero previo de poliuretano terminado en hidroxilo o en isocianato y en reticularlo con triisocianato o triol para obtener el polímero final, siendo utilizado el triol para reticular polímeros previos de diisocianato y siendo utilizado el

20 triisocianato junto con polímeros previos de poliál. Polímeros previos útiles se obtienen haciendo reaccionar al menos un poliéter o poliéster terminado en varios grupos hidroxilo que tiene un peso molecular de aproximadamente 400 a aproximadamente 4000, preferiblemente de aproximadamente

25 1000 hasta aproximadamente 3000, con al menos un di-

30

400 125 13



isocianato para proporcionar un polímero previo de uretano que tiene terminación de hidroxilo o de isocianato. Tal como se ha mencionado anteriormente, se utiliza entonces un triol o un triisocianato para la reticulación con el fin de preparar el polímero final.

Los polioles utilizados para preparar los útiles polímeros previos de poliuretano incluyen polihidroxiéteres (polialcohileno-éter-glicoles o polihidroxi-polialcohileno-éteres sustituidos o no sustituidos), aductos de óxido de etileno u óxido de propileno de polioles, polihidroxi-poliésteres, policaprolactonas, etc. Los diisocianatos utilizados para preparar los polímeros previos útiles son diisocianatos aromáticos tales como tolueno-diisocianato, etilbenceno-diisocianato, xileno-diisocianato, metildifenilmetano-diisocianato, dimetildifenilmetano-diisocianato, dicloroxileno-diisocianato, dimetoxibifenil-diisocianato, y otros.

La reacción entre polioliol y diisocianato, para proporcionar polímeros previos útiles, puede proporcionar bien sea polímeros previos terminados en hidroxilo bien sea polímeros previos terminados en isocianato. Es decir, se utiliza en exceso bien sea el poliisocianato bien sea el polioliol, de tal modo que el polímero previo final contenga una polifuncionalidad bien sea de isocianato bien sea de hidroxilo. Los polímeros previos terminados en hidroxilo son preferidos dado que son considerablemente más estables que los polímeros previos terminados en isocianato y pueden ser almacenados con facilidad para utilización futura sin temor a una reticulación espontánea. Se conocen en la técnica diversos métodos de preparar estos



polímeros previos, habiéndose mostrado en los ejemplos que siguen a esta descripción técnicas preferidas y polímeros previos preferentes.

5 Los agentes de reticulación utilizados con los polímeros previos anteriormente descritos para proporcionar los polímeros de uretano utilizados en la producción de los adhesivos sensibles a la presión del invento son de dos tipos generales. Cuando se utiliza un polímero previo terminado en isocianato, el agente de curado es un
10 triol polímero que tiene un peso molecular entre aproximadamente 1000 y 5000, preferiblemente entre aproximadamente 1500 y aproximadamente 3000. Dichos trioles se obtienen comunmente extendiendo o prolongando un triol, tal como glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol,
15 etc., con óxido de propileno, con óxido de etileno o con ambos a la vez. Cuando se utiliza un polímero previo de poliuretano terminado en hidroxilo, el agente de reticulación es un triisocianato tal como el que se obtiene por la reacción de trimetilolpropano y toluen-diisocianato
20 en una proporción de grupos NCO a grupos hidroxilo de 2:1, trifenilmetano-triisocianato o 2,4,4'-triisocianato-difeniléter.

Otra técnica o método de obtener los polímeros de poliuretano utilizados para producir el adhesivo del
25 invento consiste en hacer reaccionar polioles de elevado peso molecular con diisocianato para proporcionar un polímero que luego es reticulado con triisocianato o con triol para obtener el polímero de poliuretano utilizado para preparar los adhesivos sensibles a la presión del
30 invento. Si se desea, este método puede ser invertido y

400 125

13



se pueden hacer reaccionar diisocianatos de elevado peso molecular con dioles.

Los productos de alcohol terpénico cíclico e isocianato aromático utilizados como agentes comunicadores de pegajosidad en las composiciones del invento son de por sí conocidos; véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 2.867.644 (Leclercq y otros), expedida el 6 de enero de 1.959. Los alcoholes terpénicos cíclicos utilizados para preparar los agentes comunicadores de pegajosidad son tales como el alcohol diterpénico tricíclico descrito en la patente de los Estados Unidos arriba mencionada 2.867.644 como una mezcla de 14 a 23% de alcohol abietílico, 36 a 39% de alcohol dihidro-abietílico, y 39 a 50% de alcohol tetrahidro-abietílico. Otros alcoholes terpénicos cíclicos apropiados para preparar los agentes comunicadores de pagajosidad son tales como alfa-terpineol, geraniol, citronelol, alcohol abietílico, alcohol dihidroabietílico, alcohol tetrahidroabietílico, alcohol deshidroabietílico, 2-hidroximetil-5-norborneno, 6,6-dimetil-biciclo-(3,1,1)-2-hepteno-2-etanol, beta-terpineol, gamma-terpineol, dihidro-alfa-terpineol, mentol, neomentol, alcohol fenchílico, borneol, isoborneol.

Si se desea, algunos alcoholes polivalentes pueden ser incorporados en el agente comunicador de pegajosidad juntamente con el alcohol terpénico cíclico. Preferiblemente, al menos aproximadamente 50% en peso de los alcoholes deberán ser un alcohol terpénico. Ejemplos de alcoholes polivalentes que se pueden utilizar para preparar el agente comunicador de pegajosidad son trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritrita, sorbita, mannita,



1,2,6-hexanotriol, dietilenglicol, dipropilenglicol, tri-
propilenglicol, dipentaeritrita, glicerina, aductos de
glicerina y óxido de propileno, aductos de 1,2,6-hexano-
5 triol y óxido de propileno, etilenglicol, propilenglicol,
tetrametilenglicol, tris-(dipropilenglicol)fosfito, etc.

Los isocianatos útiles para la reacción con al-
coholes terpénicos cíclicos con el fin de preparar los
agentes comunicadores de pegajosidad utilizados en el in-
vento son tales como toluen-diisocianato, trifenilmetano-
10 triisocianato (disponible bajo la designación comercial
"Mondur TM"), metilen-bis-(4-fenilisocianato), hexameti-
len-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenilen-diisocia-
nato, 4-metoxi-1,3-fenilen-diisocianato, poli(fenilmeti-
len)-triisocianato, 1,5-naftalen-diisocianato, el produc-
15 to de reacción de toluen-diisocianato con trimetilolpropa-
no con una proporción de grupos NCO/OH de 2:1 (disponible
bajo la designación comercial "Mondur CB"), fenil-isocia-
nato, para-tolil-isocianato, metaclorofenil-isocianato,
naftil-isocianato, etc.

20 La proporción de equivalentes de isocianato a
equivalentes de hidroxilo para preparar el agente comuni-
cador de pegajosidad es de aproximadamente 0,5 a aproxima-
damente 1,25, de modo preferible de aproximadamente 0,9 a
aproximadamente 1,1. Por lo tanto, el agente comunicador
25 de pegajosidad puede estar terminado en isocianato o en
alcohol, en cuyo caso el agente comunicador de pegajosi-
dad es capaz de reaccionar con el polímero de poliureta-
no para preparar un adhesivo. Si se desea, el agente co-
municador de pegajosidad puede ser hecho reaccionar con
30 alcoholes monovalentes o aminas para proporcionar un agen

400 125

13



te comunicador de pegajosidad incapaz de reaccionar, tal como en el Ejemplo 11 de la presente memoria descriptiva.

Estos agentes comunicadores de pegajosidad se han encontrado como eficaces con los poliuretanos anteriormente descritos para proporcionar excelentes adhesivos sensibles a la presión. Sin embargo, no se ha encontrado que estos agentes comunicadores de pegajosidad sean eficaces con caucho natural o con cauchos de estireno-butadieno para proporcionar adhesivos sensibles a la presión. La utilización de estos agentes comunicadores de pegajosidad con poliuretanos distintos de los aquí descritos no se ha encontrado que proporcione satisfactorios adhesivos sensibles a la presión.

El adhesivo terminado, para ser eficaz como adhesivo sensible a la presión y poseer el equilibrio de propiedades arriba mencionado, deberá contener aproximadamente 20 hasta aproximadamente 75, preferiblemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 65 partes en peso de agente comunicador de pegajosidad por 100 partes en peso de polímero de uretano. Las proporciones de grupos isocianato a hidroxilo en la composición de reactivos que constituyen la composición adhesiva final deberá ser aproximadamente la estequiométrica (es decir una proporción de grupos NCO:OH de $1,0 \pm 0,2$) independientemente del molar de los grupos isocianato o hidroxilo.

En la práctica, los componentes adhesivos son combinados en un disolvente, son aplicados como recubrimiento sobre un substrato, superficie o respaldo deseado, y son curados "in situ" en una estufa de secado. La reacción es preferiblemente acelerada y catalizada por utili



zación de aproximadamente 0,1 g, por equivalente de isocianato, de un catalizador tal como 2-etilhexoato de plomo, 2-etilhexoato estannoso, dilaurato de dibutil-estaño, u otros catalizadores comunes para uretanos. Cuando se
5 utiliza un catalizador, el tiempo de curado es de aproximadamente 10 minutos o menos a 85-150°C. Si se desea, antioxidantes tales como los descritos en la patente de los Estados Unidos 3.494.880 (Austin), expedida el 10 de febrero de 1.970, pueden ser incorporados en la composición
10 adhesiva. Los disolventes utilizados para aplicar la composición adhesiva como recubrimiento son aquellos que disuelven el polímero de poliuretano y son por ejemplo hidrocarburos aromáticos, cetonas, éteres, ésteres, o disolventes orgánicos alifáticos o cicloalifáticos. Ejemplos
15 específicos son tolueno, benceno, xilenos, metiletilcetona, acetato de etilo, acetato de cellosolve, dimetiléter de etilenglicol, heptano, ciclohexano, dioxano, etc. El contenido utilizado de compuestos no volátiles depende de la viscosidad y del peso de recubrimiento que se desee y es el que proporciona una viscosidad en solución
20 que permita una fácil aplicación como recubrimiento sobre un respaldo de cinta por medio de equipos de recubrimiento de cinta convencionales. Adhesivos de poliuretano pueden ser utilizados en soluciones con elevada concentración de sólidos para hacer mínimos de este modo los problemas de contaminación y efectuar un ahorro de costos.
25

Las composiciones adhesivas anteriormente descritas pueden ser aplicadas como recubrimiento sobre numerosos tipos de respaldos autosoportantes para proporcionar cintas adhesivas. Dichos respaldos pueden ser pe-
30

400 125

13



lículas polímeras tales como poli(tereftalato de etileno), poli(cloruro de vinilo), acetato de celulosa, etc. Materiales celulósicos impregnados se pueden utilizar para preparar cintas enmascaradoras con respaldo de papel. También es posible preparar películas de transferencia aplicando la composición adhesiva del invento como recubrimiento sobre agentes de revestimiento desprendibles tales como papeles recubiertos con silicona.

Los ejemplos siguientes, en los cuales todas las partes están en peso a menos que se indique otra cosa, ilustran la preparación de los polímeros, agentes comunicadores de pegajosidad, y adhesivos del invento, sin limitar el alcance de éste.

Descripción de las realizaciones preferidas.

Ejemplos 1 a 12.

Estos ejemplos ilustran la preparación de las resinas comunicadoras de pegajosidad utilizadas en los adhesivos sensibles a la presión del invento. Los puntos de reblandecimiento de las resinas fueron determinados de acuerdo con el ensayo Nº ASTM E28-58T de la American Society for Testing and Materials.

Ejemplo 1.

Un peso equivalente de 1 g de una mezcla de alcoholes terpénicos que comprende aproximadamente 14 a 23% de alcohol abietílico, 36 a 39% de alcohol dihidroabietílico, y 39 a 50% de alcohol tetrahidroabietílico (disponible comercialmente de la firma Hercules, Inc, bajo la designación comercial "Abitol") fue dispuesto en un matraz de reacción de fondo redondo de tres bocas equipado con agitador mecánico, termómetro, tubo de entrada para nitró



geno y embudo de goteo. El alcohol terpénico fue calentado a 100°C y un equivalente de toluen-diisocianato fue añadido lentamente desde el embudo de goteo. La temperatura de reacción fue dejada aumentar a 170-180°C y la mezcla fue agitada durante 3 horas. Luego, la resina fue vertida en una bandeja plana y fue dejada endurecer. Se encontró que la resina tenía un punto de reblandecimiento de aproximadamente 95°C.

Ejemplo 2.

0,8 equivalentes del alcohol terpénico utilizado en el Ejemplo 1 y 1,0 equivalentes de toluen-diisocianato fueron hechos reaccionar por el método del Ejemplo 1. El producto tenía un punto de reblandecimiento de 91°C.

Ejemplo 3.

2,0 equivalentes del alcohol terpénico utilizado en el Ejemplo 1 y 1,0 equivalentes de toluen-diisocianato fueron hechos reaccionar por el método utilizado en el Ejemplo 1. Se obtuvo una resina que tenía un punto de reblandecimiento de 51°C.

Ejemplo 4.

1,0 equivalentes del alcohol terpénico utilizado en el Ejemplo 1 y 1,0 equivalentes de metilen-bis-(4-fenilisocianato) fueron dispuestos conjuntamente en un matraz similar al utilizado en el Ejemplo 1, la mezcla fue calentada, con agitación, para llevar a cabo la disolución del isocianato en el alcohol terpénico. Se dejó aumentar la temperatura hasta aproximadamente 170-180°C, se agitó la mezcla durante aproximadamente 3 horas, y se vertió el producto en una bandeja plana. Se obtuvo una resina que tenía un punto de reblandecimiento de aproximada-

400 125

13 MAR



mente 99°C.

Ejemplo 5.

5 0,8 equivalentes del alcohol terpénico utiliza-
do en el Ejemplo 1 y 0,3 equivalentes del producto de
reacción de trisocianato a base de un equivalente de tri
metilolpropano y dos equivalentes de toluendiisocianato
(disponible comercialmente a partir de Mobay Chemical Co.
bajo la designación comercial "Mondur GB") fueron dispues
tos conjuntamente en un matraz de fondo redondo de tres
10 bocas similar al utilizado en el Ejemplo 1. La temperatu-
ra fue aumentada a 100°C, con agitación, y se añadieron
gota a gota 0,5 equivalentes de toluen-diisocianato. Des-
pués de tres horas la temperatura había aumentado a 190°C,
y en ese momento se vertió la resina. Esta tenía un punto
15 de reblandecimiento de 102°C.

Ejemplo 6.

20 0,4 equivalentes del alcohol terpénico utiliza-
do en el Ejemplo 1 y 0,4 equivalentes de polipropilengli-
col que tenía un peso molecular de 400 fueron dispuestos
en el matraz de fondo redondo de tres bocas utilizado en
el Ejemplo 1. Se dejó aumentar la temperatura a 100°C y
se añadieron gota a gota en una atmósfera de nitrógeno
0,8 equivalentes de toluendiisocianato. La temperatura
fue aumentada a 160°C, fue mantenida durante tres horas,
25 y la resina fue vertida. El producto tenía un punto de re
blandecimiento de 75°C.

Ejemplo 7.

30 0,6 equivalentes del alcohol terpénico utiliza-
do en el Ejemplo 1 y 0,2 equivalentes de polietilenglicol
que tenía un peso molecular de 400 fueron hechos reaccio-



nar con 0,8 equivalentes de toluendiisocianato tal como se describe en el Ejemplo 6. El producto tenía un punto de reblandecimiento de 78°C.

Ejemplo 8.

5 0,3 equivalentes del alcohol terpénico utilizado en el Ejemplo 1 y 0,02 equivalentes de policaprolactona que tenía un peso molecular de 2.000 fueron hechos reaccionar con 0,32 equivalentes de toluendiisocianato tal como se describe en el Ejemplo 6. Se obtuvo un producto resinoso que tenía un punto de reblandecimiento de
10 73°C.

Ejemplo 9.

 0,9 equivalentes del alcohol terpénico utilizado en el Ejemplo 1 y 1,5 equivalentes de trimetilolpropano fueron calentados conjuntamente a 80°C en un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado como en el Ejemplo 1. Se añadieron gota a gota 2,5 equivalentes de toluendiisocianato. Se dejó aumentar la temperatura de reacción a 190°C y se vertió el producto en una bandeja
15 plana. El punto de reblandecimiento fue de 115°C.

Ejemplo 10.

 Un equivalente de 2-hidroximetil-5-norborneno y 1,0 equivalentes de toluendiisocianato fueron hechos reaccionar como en el Ejemplo 1. Se obtuvo un producto resinoso que tenía un punto de reblandecimiento de 69°C.
25

Ejemplo 11.

 Una muestra de resina de alcohol terpénico-isocianato derivada de toluendiisocianato y los alcoholes terpénicos utilizados en el Ejemplo 1 y que tenía un ligero exceso sobre el estequiométrico del isocianato (dis
30

400 125

13 MAR 1970



ponible comercialmente de Schenectady Chemicals, Inc., bajo la designación comercial "Isoterp 95") fue hecha reaccionar a 65°C durante aproximadamente 2 horas con suficiente cantidad de polipropilenglicol que tenía un peso molecular de 2.700, en la presencia de catalizador de octoato de plomo, para hacer reaccionar el isocianato en exceso. Se utilizó suficiente cantidad de tolueno para proporcionar una solución con 50% de sólidos. Una vez completada la reacción, el producto resinoso fue vertido en una bandeja y secado.

Ejemplo 12.

Una muestra del agente comunicador de pegajosidad utilizado en el Ejemplo 11 ("Isoterp 95", marca comercial) fue hecha reaccionar en una solución de tolueno con 50% de sólidos con suficiente cantidad de dibutilamina para hacer reaccionar el isocianato en exceso en la resina. Después de la reacción, la resina fue vertida en una bandeja y secada.

Ejemplos 13 a 25.

Estos ejemplos ilustran la preparación y evaluación de adhesivos de poliuretano sensibles a la presión utilizando los agentes comunicadores de pegajosidad preparados en los Ejemplos 1 a 12.

Un polímero previo de poliuretano terminado en hidroxilo fue preparado haciendo reaccionar 419 partes en peso de un copolímero en bloque de poli(óxido de propileno)-(óxido de etileno) que tenía 10% de grupos de polioxi etileno y un índice de hidroxilo de 44,5 (disponible comercialmente de la Wyandotte Chemical Company bajo la designación comercial "Pluronic L-81") con 120 partes de un



polímero previo que comprendía poli(tetrametilenglicol) y toluen-diisocianato y que tenía un peso equivalente de amina de 650 (disponible comercialmente de E. I. duPont de Nemours & Co., Inc., bajo la designación comercial "Adiprene L-167"). La reacción fue catalizada con 15 partes en peso de una solución al 5% de octoato de plomo. Se añadió suficiente cantidad de tolueno para proporcionar una solución de polímero con 70% de sólidos. La viscosidad en solución después de reposar a la temperatura ambiente durante 24 horas fue de 9.600 centipoises (cps).

Se prepararon adhesivos tales como los mostrados en la Tabla I combinando (1) 40,32 partes en peso del anterior polímero previo de poliuretano con (2) 2,0 partes en peso de agente de reticulación que tenía un contenido de isocianato de 10% y comprendía un triisocianato preparado a partir de 1 equivalente de trimetilolpropano y 2 equivalentes de toluen-diisocianato (disponible comercialmente de la Mobay Chemical Company bajo la designación comercial "Mondur CB"), y (3) un agente comunicador de pegajosidad de los Ejemplos 1 a 12 tal como se muestra en la Tabla I, siendo disuelto el agente comunicador de pegajosidad en tolueno para formar una solución al 50% en peso.

Cada una de las composiciones adhesivas fue aplicada como recubrimiento sobre una película biaxialmente orientada de 0,038 mm de grueso de poli(tereftalato de etileno) y fue curada a 121°C durante 10 minutos. Se prepararon cintas cortando las láminas adhesivas cortadas en tiras de 1,27 cm de anchura y se determinaron las resistencias a la exfoliación y al cizallamiento de

400 125



5 acuerdo con los ensayos del "Pressure Sensitive Tape Council" 1 y 7 (PSTC-1 y PSTC-7). La resistencia al cizallamiento se obtuvo utilizando una unión de 1,27 cm x 1,27 cm de adhesivo sobre un panel de acero inoxidable y con una carga de 1000 g.

10 La pegadura rápida de cada adhesivo se determinó dejando que aproximadamente una longitud de 2,54 cm de un lazo cerrado de 25,4 cm de una cinta de 2,54 cm de anchura entrase en contacto con una placa de vidrio limpia de 10,16 cm x 20,32 cm x 0,635 cm, no utilizándose ninguna presión diferente de la del peso de la cinta. Si el adhesivo soporta el peso de la placa de vidrio, se considera que el adhesivo tiene una excelente pegadura rápida. Cada uno de los adhesivos de poliuretano de los Ejemplos 15 13 a 25 soportó la placa de vidrio, mientras que un adhesivo comercial de acrilato resistente a los disolventes no fue capaz de soportar la placa de vidrio.

20 La pegadura rápida de cada adhesivo fue evaluada también por medio del ensayo PSTC-6 modificado para utilizar una bola de 80 g de 2,54 cm de diámetro. Los adhesivos de acrilato resistentes a los disolventes permiten que la bola ruede un mínimo de aproximadamente 46 cm. Los adhesivos de poliuretano de los Ejemplos 13 a 25 sólo permiten que la bola ruede aproximadamente 7,6 cm, siendo ésta aproximadamente la misma distancia que se obtiene con adhesivos de resinas cauchoides.

25 Una muestra de cada una de las cintas de los Ejemplos 13 a 25 fue adherida a un panel de acero y fue sumergida en un baño agitado de heptano durante 24 horas 30 a la temperatura ambiente. Cintas hechas con adhesivos

de resina cauchoide y de acrilato fueron unidas de modo similar a paneles de acero y fueron sumergidas en heptano. En cada uno de los casos, el adhesivo de resina cauchoide fue disuelto de modo que la cinta cayó de la placa de acero. El adhesivo de acrilato fue ablandado y exfoliado con facilidad de la placa de acero. Los adhesivos de poliuretano fueron ablandados sólo ligeramente en los bordes del respaldo de la cinta, siendo la adherencia de película firme y constante.

10

TABLA I

Ejemplo	Agente comunicador de pegajosidad	Concentración de agente comunicador de pegajosidad (partes por 100 partes de polímero)	Adhesión de película en g/cm	Adherencia frente a cizallamiento (minutos)(*)
13	Ejemplo 1	50	290	10.000 +
14	Ejemplo 2	40	560	-
15	Ejemplo 3	40	425	127
16	Ejemplo 4	50	268	10.000 +
17	Ejemplo 5	50	446	10.000 +
18	Ejemplo 6	50	290	10.000 +
19	Ejemplo 7	40	335	4.703
20	Ejemplo 8	50	335	10.000 +
21	Ejemplo 9	50	715	10.000 +
22	Ejemplo 10	50	268	-
23	Ejemplo 11	50	290	-
24	Ejemplo 12	50	570	538
25	(Testigo)	0	22,3	-

(*) Los ensayos terminaron a los 10.000 minutos; "10.000 +" indica que no hubo fallo a la terminación del ensayo.

Ejemplo 26.

30

400 125



13 MAR 1972

Este ejemplo ilustra la preparación de un adhesivo de poliuretano sensible a la presión utilizando un polímero previo de poliuretano terminado en isocianato y un agente de curado a base de poliol. 40,00 partes de un polímero previo de poliuretano que tenía un peso equivalente de 1000 y que comprendía poli(tetrametilenglicol) terminado con toluen-diisocianato (disponible comercialmente de E. I. duPont de Nemours & Co., Inc. bajo la designación comercial "Adiprene L-100") fue mezclado a fondo con 110,4 partes de una solución al 50% en tolueno de resina comunicadora de pegajosidad preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 para proporcionar una solución que contenía aproximadamente 65 partes en peso de agente comunicador de pegajosidad por 100 partes en peso de polímero de uretano. A esto se añadieron 27,36 partes de un copolímero en bloque de poli(óxido de propileno)-(óxido de etileno) que tenía 10% de grupos polioxietileno y un índice de hidroxilo de 44,5 (disponible comercialmente de Wyandotte Chemical Company bajo la denominación comercial "Pluronic L-81"), 71,58 partes de un triol que comprendía el producto de adición de trimetilolpropano y óxido de propileno y que tenía un índice de hidroxilo de 63, (disponible comercialmente de Wyandotte Chemical Company bajo la designación comercial "Pluracol TP2540"), 20,64 partes de tolueno y 2,0 partes de una solución al 5% de octoato de plomo en xileno. Después de mezclar a fondo, la solución fue aplicada como recubrimiento sobre una película de poliéster de 0,038 mm de grueso y fue curada a aproximadamente 93°C durante 10 minutos. Se obtuvo un adhesivo firme y pegajoso.



La cinta de este ejemplo fue sometida a un ensayo de resistencia a los disolventes (especificación Federal L-T-100a) aplicando una tira de 2,54 cm de anchura sobre un panel liso de aluminio y sumergiendo el panel durante 24 horas en una mezcla de disolventes que comprendía 60% en volumen de isooctano, 5% de benceno, 20% de tolueno y 15% de xileno. La adherencia de película fue medida sobre una máquina de ensayo a la tracción (una "Instron" [marca comercial]) con la mandíbula tensora moviéndose a una velocidad de 30,48 cm/minuto. Como comparación, dos cintas adhesivas comerciales fueron ensayadas bajo las mismas condiciones - una que tenía una base de caucho natural y la otra una base de neopreno - SBR (caucho de estireno/butadieno-policloropreno) curada con resina de fenol-formaldehído. Los resultados están especificados en la Tabla II. El adhesivo de poliuretano levantó la placa de vidrio y detuvo la bola de acero en 8,9 cm cuando fue sometida a los ensayos anteriormente descritos.

TABLA II

Ensayo de resistencia a los disolventes

Adherencia de película en g/cm.

<u>Adhesivo</u>	<u>Inicial</u>	<u>Después de inmersión durante 24 horas en disolventes</u>
Caucho natural	392	11,2
SBR-neopreno curado con resina de fenol-formaldehído	638	67,0
Poliuretano	503	268

Ejemplo 27.

Este ejemplo ilustra la preparación de un adhesivo de poliuretano sensible a la presión que es sensi-

400 125 13



ble al agua pero todavía es resistente a disolventes hidrocarbonados. Los siguientes materiales fueron mezclados conjuntamente entre sí a fondo:

5 112,0 partes de poli(etilenglicol) con un peso molecular de 1000 (disponible comercialmente de la Unión Carbide Corporation bajo la designación comercial "Carbowax 1000")

10 380,0 partes de copolímero en bloque de poli(óxido de propileno)-(óxido de etileno) que tenía 10% de grupos de polioxietileno y un índice de hidroxilo de 44,5 (disponible comercialmente de la Wyandotte Chemical Company bajo la designación comercial "Pluronic L-81")

39,0 partes de toluileno-diisocianato

15 212,3 partes de acetato de etilo

15,2 partes de una solución en tolueno al 5% de octoato de plomo

20 tuvo lugar una reacción exotérmica que se dejó continuar sin la aplicación de calor externo. Después de 24 horas la viscosidad era de 19.280 centipoises.

25 A 23,7 partes del polímero previo anterior se añadieron 1,0 partes de un triisocianato preparado a partir de trimetilolpropano y toluendiisocianato (disponible comercialmente de la Mobay Chemical Company bajo la designación comercial "Wondur CB-60"), y también 18,0 partes de una solución en tolueno al 50% del agente comunicador de pegajosidad preparado en el Ejemplo 1. Después de mezclar, la solución fue aplicada como recubrimiento sobre un revestimiento desprendible recubierto con silicona y fue curada a 121°C, formándose una película

30



la pegajosa. Luego, el adhesivo fue transferido a papel virgen para etiquetas y las etiquetas fueron aplicadas a botellas de vidrio. Las etiquetas sensibles a la presión podrían ser retiradas con bastante facilidad del vidrio por breve contacto con agua. En ausencia de agua, estas etiquetas no podrían ser retiradas sin exfoliar ni separar las capas de la etiqueta. El adhesivo poseía una buena pegadura rápida y una buena adhesión de película.

Ejemplos 28 - 29.

Estos ejemplos ilustran la preparación de adhesivos de poliuretano sensibles a la presión utilizando poliols de elevado peso molecular e isocianatos en la preparación del polímero de uretano.

Ejemplo 28.

Los siguientes materiales fueron mezclados a fondo entre sí:

Parte A

- 350,00 partes de polipropilenglicol que tenía un peso molecular de aproximadamente 2000 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 56.
- 70,70 partes del producto de adición de trimetilolpropano y óxido de propileno que tenía un peso molecular de aproximadamente 1535 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 110.
- 12,25 partes de una solución en tolueno al 5% de octoato de plomo
- 0,7 partes de antioxidante de 2,6-di-ter-butyl-4-metil fenol
- 0,7 partes de antioxidante de 2,4-dimetil-6-ter-butyl-fenol

400 125

13



Parte B

278,00 partes de una solución al 50% del agente comunicador de pegajosidad del Ejemplo 1 en heptano

42,63 partes de toluendiisocianato

5 La parte A (216,3 partes) y la parte B (160 partes) fueron mezcladas entre sí justo antes de aplicarse como recubrimiento sobre una película vinílica. Ambos lados de la película vinílica fueron recubiertos y el adhesivo fue curado haciendo pasar la banda continua a través de una estufa de tres zonas que tenían respectivamente
10 temperaturas de 65°C, 93°C y 93°C. El tiempo total de curado fue de 10 minutos. El producto exhibía un deseable aumento de unión a caucho natural limitado y poseía una buena pegadura rápida, una buena resistencia al cizallamiento y una buena adherencia de película.

15

Ejemplo 29.

Los siguientes ingredientes fueron mezclados entre sí:

20 69,0 partes de polímero de uretano terminado en isocianato que comprendía poli(tetrametilenglicol) y toluendiisocianato y tenía un peso equivalente de amina de 650.

25 90,0 partes de polipropilenglicol que tenía un peso molecular de aproximadamente 2000 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 56.

8,8 partes del producto de adición de trimetilolpropano y óxido de propileno que tenía un peso molecular de aproximadamente 1.535 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 110.

30



A 10 partes de esta mezcla madre se añadieron 8 partes de una solución en tolueno al 50% del agente comunicador de pegajosidad del Ejemplo 12 y 0,3 partes de una solución en tolueno al 5% de octoato de plomo. La solución fue aplicada como recubrimiento sobre poliéster y fue curada durante 10 minutos a 93°C. Se obtuvo un adhesivo que tenía buenas propiedades de pegadura rápida, adherencia de película y resistencia al cizallamiento.

Ejemplo 30.

Este ejemplo ilustra la utilización de "Nopol" (marca comercial) para preparar una resina comunicadora de pegajosidad y la utilización de la resina en adhesivos de poliuretano. Un equivalente de 6,6-dimetil-biciclo-(3,1,1)-2-hepten-2-etanol (disponible comercialmente de la Glidden-Durkee Co. bajo la designación comercial "Nopol") fue calentado a 50°C, y se añadió gota a gota 1 equivalente de toluen-diisocianato, dejándose aumentar la temperatura hasta aproximadamente 180°C. Luego, la resina fue vertida en una bandeja y se encontró que tenía un punto de reblandecimiento de aproximadamente 50°C. Se preparó un polímero previo terminado en hidroxilo haciendo reaccionar 170,1 partes en peso de un copolímero en bloque de poli(óxido de propileno)-(óxido de etileno) que tenía 10% de grupos polioxietileno y un índice de hidroxilo de 41,5 (disponible comercialmente de la Wyandotte Chemical Company bajo la designación comercial "Pluronic L-81") con 63,4 partes de un aducto de poli(tetrametilenglicol)-toluen-diisocianato que tenía un peso equivalente de amina de 660 (disponible comercialmente de duPont bajo la designación comercial de "Adiprene L-167"). La reacción fue ca

400 125



5 talizada con 5,7 partes en peso de una solución al 5% de octoato de plomo. Una cantidad adicional de tolueno, de 94,4 partes en peso, llevó la solución a un contenido de 70% de sólidos. La viscosidad en solución después de reposar a la temperatura ambiente durante 24 horas fue de 36.250 cps.

10 Se preparó un adhesivo combinando (1) 55,6 partes en peso del anterior polímero previo terminado en hidroxilo con (2) 2,0 partes en peso de agente de reticulación que tenía un contenido de isocianato de aproximadamente 10% y comprendería un triisocianato preparado a partir de 1 equivalente de trimetilolpropano y 2 equivalentes de toluen-diisocianato (disponible comercialmente de la Mobay Chemical Company bajo la designación comercial

15 "Mondur CB") y (3) 40,0 partes en peso de una solución al 50% del agente comunicador de pegajosidad preparado anteriormente en tolueno. Se prepararon adhesivos similares con las mismas proporciones ponderales pero con los agentes comunicadores de pegajosidad del Ejemplo 1 y del Ejem

20 plo 5. Se prepararon cintas tal como se describe en los Ejemplos 13 a 25 y se evaluaron tal como se describe aquí. Los datos de adherencia de película y al cizallamiento están dados en la Tabla III. Cada uno de los adhesivos hechos pegajosos levantaron la placa de vidrio, detuvieron

25 la bola de acero grande en 7,62 cm, y eran resistentes al disolvente de heptano.

TABLA III

	Agente comunicador de pegajosidad en partes por cien	Concentración de agente comunicador de pegajosidad	Adherencia de película en gramos/cm.	Adherencia al cizallamiento (minutos)
30	Ninguno (testigo)	0	67	-

400 125



Del Ejemplo 1	50	590	10.000	+
Del Ejemplo 30	50	603	85	
Del Ejemplo 5	50	490	10.000	+

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 1 de Marzo de 1971, bajo el nº 119.838, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

20 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

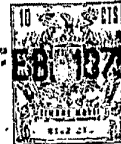
25 1ª.- Un método de producir un adhesivo sensible a la presión a base de poliuretano a partir de una mezcla de reacción formadora de poliuretano que contiene policoles y poliisocianatos y un agente comunicador

22-6-74

- 27 -

POOR
QUALITY

400 125-8



de pegajosidad, caracterizado porque se combina la mezcla de reacción formadora de poliuretano con dicho agente comunicador de pegajosidad y, si se desea, un catalizador apropiado antes del curado de dicha mezcla de reacción; dicho agente comunicador de pegajosidad es una resina derivada de al menos un poliisocianatos y al menos un alcohol terpénico y es incapaz de reaccionar frente a policoles o isocianatos o está terminado en hidroxilo o isocianato; dicha mezcla de reacción es capaz de ser curada para formar un poliuretano reticulado que tiene un peso molecular entre reticulaciones de 6.000 a 40.000 y una concentración de grupos uretano de 0,7 a 1,3 grupos uretano por 1000 gramos de poliuretano reticulado; luego se cura de modo sustancialmente completo dicha mezcla de reacción formadora de poliuretano calentando dicha mezcla de reacción, dicho catalizador, y dicha resina a una temperatura de estufa dentro del margen de 85 a 150°C durante 10 minutos o menos; en que, si se desea, dicha combinación es aplicada como recubrimiento sobre un substrato antes de la etapa de calentamiento y es curada "in situ" sobre éste.

2a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1a, caracterizado porque dicha resina está terminada en isocianato y es hecha reaccionar con dicha mezcla de reacción formadora de poliuretano durante la etapa de

400 125

-8 FEB 1973



calentamiento.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, caracterizado porque dicha resina es incapaz de reac-
cionar, y no reacciona con dicha mezcla de reacción forma-
5 dora de poliuretano durante la etapa de calentamiento.

4ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque
20 a 75 partes en peso de dicha resina son combinadas
con cada 100 partes en peso de dicha mezcla de reacción
10 formadora de poliuretano.

5ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque
dichos polioles, dichos poliisocianatos y dicha resina
se seleccionan de tal modo que la proporción de grupos
15 isocianato a hidroxilo durante dicha etapa de curado
sea de $1,0 \pm 0,2$, independientemente del manantial de
los radicales isocianato o hidroxilo.

6ª.- Un método de producir un adhesivo sensi-
ble a la presión a base de poliuretano.

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

22-6-74

400 125

-8 FEB 1975



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

5

Madrid,

-8 FEB. 1975

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Alto", written over a horizontal line.

22-6-74
jul

A large, stylized handwritten mark or signature, possibly a large letter 'A' or a similar symbol, written in dark ink.