

432480

21



75

P.- 59.005

U.S.S.N. 423.706
File 911.044

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101,
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE FABRICAR UN MATERIAL EN HOJA AUTO
PORTANTE"

(Clase Internacional C09j, C08g)



13 DIC 1974

Este invento se refiere a polímeros que exhiben propiedades de desprendimiento hacia una amplia variedad de materiales adhesivos en hoja normalmente pegajosos y sensibles a la presión.

5 Durante muchos años los fabricantes de masillas o adhesivos inherentemente pegajosos han protegido las composiciones con un material anti-pegamiento o "in adhesivo" como papel recubierto con cera, películas de plástico, papel recubierto con plástico, tejidos impregnados con almidón, y sistemas polímeros extremadamente complejos. El tipo de polímero últimamente mencionado ha encontrado particular aplicación en calidad de recubrimiento sobre la superficie dorsal de una cinta adhesiva normalmente pegajosa y sensible a la presión enrollada en forma de rollo, en donde funciona como una denominada co la dorsal de baja adhesión (LAB), facilitando el empleo de la cinta e impidiendo la transferencia inadvertida del adhesivo a la superficie dorsal. La fuerza para separar la cinta de un recubrimiento de LAB varía típicamente des de 60 a 360 gramos por centímetro de anchura, produciendo generalmente los valores inferiores problemas de inestabilidad y de manipulación del rollo y haciendo los valores superiores excesivamente difícil el empleo de la cinta.

25 Para algunos productos, por ejemplo etiquetas u hojas grandes recubiertas con adhesivo vendidas en for



ma distinta de rollo, es deseable tener un revestimiento de desprendimiento protector al que se adhieren muy débilmente los adhesivos normalmente pegajosos y sensibles a la presión, empleando tales revestimientos frecuentemente un recubrimiento de silicona de algún tipo. La fuerza para separar un adhesivo sensible a la presión de una superficie tratada con silicona se encuentra típicamente en el intervalo de 4 a 16 gramos por centímetro de anchura, que usualmente es demasiado baja para empleo como cola dorsal de baja adhesión. Hablando en términos generales, previamente ha sido casi imposible obtener materiales que tienen propiedades de desprendimiento intermedias entre las de los polímeros de tipo LAB y las de las siliconas sin sacrificar otra propiedad esencial.

Reconociendo los deseos de un recubrimiento de desprendimiento que tenga propiedades intermedias entre 16 gramos por centímetro mostrados por las siliconas extremadamente costosas y los 200 gramos por centímetro mostrados por colas dorsales de baja adhesión típicas de un precio más modesto, se han hecho intentos para modificar los polímeros de silicona mezclándolos o haciéndolos reaccionar con otros materiales de desprendimiento menos eficaces. Algunas de las modificaciones resultantes contaminan tanto al adhesivo sensible a la presión que pierde su pegajosidad, mientras otras reaccionan gradualmente con



un adhesivo sensible a la presión de tal modo que no pueden separarse después de envejecer. Otras composiciones son difíciles de reproducir con consistencia, exhiben propiedades de desprendimiento cambiantes dado que la silicona emigra gradualmente a la superficie, requieren temperaturas de curado tan altas que afectan de modo adverso al sustrato sobre el cual son recubiertas, o son eficaces solamente con unos pocos adhesivos específicos.

El presente invento proporciona, por primera vez, según se cree, una familia de productos que proporcionan propiedades de desprendimiento o "inadhesivas" controlables en el margen representado por los polímeros de silicona en el extremo inferior y por las colas dorsales de baja adhesión convencionales en el extremo superior.

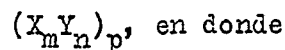
Los productos fabricados de acuerdo con el invento son productos de reacción con retículos polímeros unidos con interpenetración, sólidos, reticulados y sustancialmente insolubles de materiales de partida que consisten esencialmente en (1) un resto terminado en isocianato y (2) un resto de organosilicona que contiene hidrógeno activo. El primer resto, que es líquido a 60°C (y generalmente a 20°C), está terminado con desde más de 1 a menos de 3 grupos isocianato, tiene un peso equivalente de NCO de al menos aproximadamente 100, y contiene no más de 5 equivalentes-gramos de urea o uretano por ca



13 DIC. 1974

da 1000 gramos. Preferiblemente los grupos NCO están unidos a anillos aromáticos. El segundo resto, que es líquido a 20°C, tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activos cada uno de ellos unidos químicamente a un átomo de nitrógeno u oxígeno que es al menos tres átomos de carbono distante del átomo de silicio más próximo, constituyendo dichos átomos de oxígeno o nitrógeno no más de aproximadamente el 4% en peso del resto de organosilicona. Preferiblemente este resto es predominantemente polidimetil-siloxano.

El estrato del material de desprendimiento hecho de acuerdo con el invento puede considerarse como una composición de materia polímera, sustancialmente insoluble, reticulada y sólida que consiste esencialmente en un producto que tiene la fórmula general:



X es el residuo de un poliisocianato que tiene un peso-equivalente de NCO de al menos aproximadamente 100 y que contiene no más de 5 equivalentes-gramos de uretano o urea por cada 1000 gramos,

Y es el residuo de una organosilicona líquida que tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activos unidos cada uno de ellos a un átomo de oxígeno o nitrógeno que está al menos 3 átomos de carbono distantes del átomo de silicio más próximo, constituyendo dichos átomos de nitrógeno-



no u oxígeno no más de aproximadamente el 4% de la organo-
silicona,

m, n y p son números enteros,

la relación de n: m no es mayor de aproximadamen-
te 1,6:1 y

p es suficientemente grande para hacer que dicha
composición sea un sólido.

El producto de reacción reticulado puede ser em-
pleado, en ciertas circunstancias, como material en hoja
de desprendimiento completamente autoportante, en calidad
de lo cual funciona como reemplazamiento único y relativa-
mente barato para las costosas películas de polímero de
perfluoroolefina utilizadas algunas veces para este fin,
exhibiendo excelentes resistencias a la tracción, al des-
garramiento, al calor y a los disolventes; los polímeros
en silicona adolecen de resistencia, dureza, etc. para ser
utilizados para este fin sin ningún tipo de soporte. Pue-
den prepararse manguitos, tapas de rollos y otros artícu-
los configurados que tienen superficies de desprendimien-
to. El producto puede emplearse similarmente como reves-
timiento de desprendimiento si se recubre sobre una o am-
bas superficies de papel, película de polímero o sustra-
tos similares. Debido a la facilidad en la variación de
las propiedades de desprendimiento según se desee, el in-
vento permite recubrir dos composiciones afines pero di-
ferentes sobre caras opuestas de una hoja de soporte, con



lo cual se proporciona un revestimiento que tiene propiedades de desprendimiento diferenciales. En otras formas, el producto polímero de la reacción puede emplearse en calidad de LAB para productos de cintas adhesivas sensibles a la presión, siendo las propiedades de desprendimiento específicas fácilmente proyectadas al valor deseado para la cinta específica.

El producto de reacción se obtiene convenientemente mezclando entre sí en un disolvente 98 a 50 partes en peso de un resto terminado en isocianato, 2-50 partes en peso del resto de organosilicona líquida que contiene hidrógeno activo previamente descrito, y opcionalmente un agente de reticulación tal como una resina de fenol-formaldehído, recubriendo el líquido resultante vertible en una capa delgada, o estrato, sobre un sustrato, secando para eliminar el disolvente, y, generalmente, calentando el estrato para que reaccionen los restos. Los pesos de los restos de organosilicona e isocianato se seleccionan de modo que la relación molar del primero al último no sea mayor de aproximadamente 1,6:1, siendo dependiente la relación exacta de los pesos moleculares de los dos restos, de la presencia o ausencia de un agente de reticulación, de los valores deseados de dureza o desprendimiento, etc.

Típicamente el resto terminado de isocianato se prepara por el procedimiento usual de hacer reaccionar un



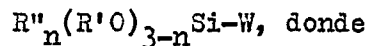
exceso estequiométrico de uno o más polisocianatos con uno o más dioles, trioles, diaminas o triaminas, con lo cual se forma un prepolímero. Suponiendo que todos los otros factores se mantienen constantes, disminuyendo el peso molecular del poliol o poliamina original aumenta la dureza del producto final obtenido por reacción con la organosilicona. Entre los polioles ilustrativos se incluyen polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, poliésteres terminados en OH, 1,4-butanodiol, 1,10-decanodiol, polibutadieno terminado en OH, copolímeros de butadieno terminado en OH: acrilonitrilo, copolímeros de butadieno terminado en OH: estireno, politetrametilen-éter-diol, glicerina, trimetilolpropano, aceite de ricino, etc. Entre las poliaminas ilustrativas se incluyen etilendiamina, dietilentriamina, hexametilendiamina, politetrametilen-éter-diamina, polioxipropilendiamina, poliésteres terminados en amina, etc. Generalmente se prefieren los polioles debido a su coste más bajo, su mayor asequibilidad y su superior facilidad de manipulación.

Los polisocianatos típicos para la preparación de los prepolímeros incluyen tolileno-diisocianato, metileno-bis(4-fenilisocianato), y poli(fenilmetileno)-triisocianato, aunque pueden elegirse otros para fines específicos.

Preferiblemente el resto de silicona que contiene



ne hidrógeno activo es un polisiloxano modificado con silano. En la preparación de tales restos, los fluidos de polisiloxano lineales sustituidos con dimetilo o predominantemente con dimetilo y caracterizados además por estar bloqueados en los extremos con hidroxilo, se hacen reaccionar con silanos de la fórmula general:



10

n es 0, 1 ó 2, R'' es un radical hidrocarbonado monovalente que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, R' es un radical alcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y W es un radical monovalente alifático que contiene grupos amínicos primarios y/o secundarios o grupos carbinoles. Un modificador de silano preferido es $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$, comercialmente asequible de Dow Corning Corporation bajo la marca registrada "Z-6020". También son útiles polisiloxanos modificados con silano tales como los comercialmente disponibles de Dow Corning Corporation bajo la marca registrada "DC-531"; tales productos también están descritos en la patente de Estados Unidos 3.508.933 en calidad de aditivos para el pulido de automóviles. La reacción de modificación con silano se efectúa en disolventes hidrocarbonados a temperaturas ligeramente elevadas en un sistema

25



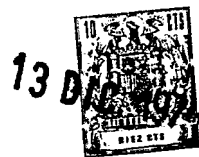
13

exento de humedad.

En todo el resto de la memoria descriptiva, todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se indique otra cosa.

5 De acuerdo con el invento, se prepara un prepolímero terminado en isocianato como sigue: en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador accionado por un motor, un condensador de reflujo, un termómetro, una entrada para nitrógeno gaseoso, se introduce suficiente poliol para proporcionar 0,05 equivalentes de hidroxilo. A continuación se introduce suficiente disolvente de metiletilcetona de modo que la carga última total al matraz contendrá 10% de sólidos y 90% de disolventes. Luego se pone en funcionamiento el agitador, se añade suficiente poliisocianato para proporcionar 0,01 equivalentes de NCO, y la solución se lleva a la temperatura de reflujo (típicamente 80°C) bajo una purga de nitrógeno. Luego se añade una solución al 5% de catalizador de octoato de plomo en metiletilcetona, empleándose aproximadamente 0,1 g de catalizador por cada 100 g de poliol más isocianato. La reacción se deja luego que transcurra a reflujo bajo purga de nitrógeno durante 3 horas, al final de cuyo tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente y se retira a un recipiente de almacenamiento cerrado herméticamente.

25 El material en hoja que tiene propiedades de



desprendimiento se prepara de acuerdo con el invento como sigue: En un matraz de fondo redondo equipado con un agitador accionado por un motor y una entrada para nitrógeno gaseoso se carga una cantidad suficiente del prepolímero preparado de acuerdo con el párrafo precedente para proporcionar el número deseado de equivalentes de NCO. Luego se pone en marcha el agitador, y con el matraz bajo purga de nitrógeno se añade una cantidad suficiente de solución al 10% de una silicona adecuada que contiene amina o hidroxilo para proporcionar el número deseado de equivalentes de amina o hidroxilo. Luego se deja que transcurra la reacción durante un tiempo predeterminado (típicamente de 1 a 24 horas), al final del cual el producto se retira del recipiente de reacción y se guarda en un recipiente herméticamente cerrado hasta que se necesite o se aplica como recubrimiento directamente sobre un sustrato deseado. Después del recubrimiento, el disolvente se evapora a continuación y el sustrato se calienta opcionalmente para que reaccionen el isocianato y los grupos amina o hidroxilo.

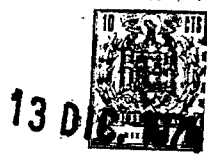
Aunque el mecanismo de la reacción entre el resto terminado en NCO y el resto de silicona que contiene hidrógeno activo no está completamente comprendido, el producto de reacción polímero complejo que se forma contiene nuevos tipos de funcionalidad, incluyendo grupos urea, biuret y de éster alofánico, mientras que "inmovilizan"



13 DIC. 1974

los segmentos de silicona con el residuo del resto terminado en isocianato. El producto de reacción se clasifica adecuadamente como un "retículo polímero unido con interpenetración" como concepto opuesto al copolímero de bloque; véase Sperling, ACS Polymer Preprints, Vol. 14 (2). Agosto 1.973. (A este respecto, debe dirigirse además la atención a la patente de Estados Unidos 3.705.823 que describe estructuras fibrosas recubiertas con un copolímero de bloque producto de la reacción entre ciertos prepolímeros de poliuretano y ciertos poliorganosiloxanos). Si se desea, puede introducirse en la mezcla de reacción un agente de reticulación polifuncional tal como N,N,N',N'-tetra(2-hidroxipropil)etilendiamina o una resina de fenol-formaldehído para impartir mayor dureza o reducir adicionalmente la adhesión de los adhesivos sensibles a la presión a la superficie del producto de reacción.

La técnica de recubrimiento precisa no es especialmente crítica, y puede seguirse cualquiera de los diversos métodos bien conocidos. Sin embargo, se ha encontrado que un rodillo aplicador de rotograbado que tiene alrededor de 80 líneas por centímetro proporciona un medio uniforme y eficaz para aplicar una solución al 10% del prepolímero terminado en isocianato y la silicona que contiene el hidrógeno activo. Análogamente son eficaces para este fin las varillas de alambre enrollado, tal como una



barra de Mayer.

Se han descubierto ciertos ensayos útiles en la evaluación de la efectividad de los revestimientos de desprendimiento o los recubrimientos de colas dorsales de baja adhesión. Por conveniencia, estos ensayos y su significado están descritos en los párrafos siguientes.

Desprendimiento. Una tira de cinta de ensayo de 2,5 cm de ancho x 25 cm de largo se aplica a una tira de material en hoja (preparada de acuerdo con el invento) de 3,8 cm de ancho x 25 cm de largo y enrollada con un paso de 2 kilos/rodillo recubierto de caucho. Un extremo de este complejo revestimiento-cinta se unió, por medio de una disposición de mordaza y gancho, a un punto de la periferia inferior de un cilindro de aluminio horizontal de 7,5 cm de diámetro que estaba colocado en un horno. El complejo revestimiento-cinta se aplicó luego como lazo sobre el cilindro, con el lado de la cinta hacia fuera, y se unió por el otro extremo a un peso de 500 g. Estando así bajo tensión, el complejo se envejece luego durante 16 horas a 65°C *, después de lo cual se separa a 22°C, en un ambiente de 50% de humedad relativa durante aproximadamente 2 horas. El valor de la adhesión "dorsal de la tira" se obtiene luego envolviendo el complejo con el lado de la cin

* Se cree que corresponde a 6-12 meses de envejecimiento en condiciones normales.



13 DEC 1974

5 ta hacia fuera, alrededor de un husillo de giro libre de 7,5 cm de diámetro, y separando la cinta del revestimiento a un ángulo de 90° a 230 centímetros por minuto mientras que se miden la fuerza de separación en gramos o onzas por pulgada (2,54 cm) de anchura.

10 Un revestimiento de desprendimiento eficaz debe proporcionar una fuerza de separación de no más de 60 gramos por centímetro de anchura, incluso con adhesivos extremadamente agresivos. Preferiblemente este valor no debe sobrepasar los 40 gramos por centímetro, y para muchos adhesivos será menor de 12 gramos por centímetro. Estos valores son particularmente importantes en el caso de tiras anchas de una cinta fácilmente estirable, que por otra parte puede llegar a ser distorsionada defectuosamente durante la separación del revestimiento. Para un recubrimiento de desprendimiento con cola dorsal de baja adhesión, el valor de desprendimiento de acuerdo con este ensayo debe encontrarse en el intervalo de 60-360 gramos por centímetro de anchura.

20 Pérdida de adhesión. Para determinar si el revestimiento afecta perjudicialmente al adhesivo, una tira de cinta, envejecida tal como se ha descrito anteriormente se separa del revestimiento aplicado a una superficie de vidrio limpio, enrollado con un paso de un rodillo de caucho de 2 kg, y se separa del vidrio a un ángulo de 180°

13-011-1974

a 230 centímetros por minuto mientras que se mide el valor de la adhesión en gramos. Este valor se compara con el obtenido empleando como testigo la misma cinta que ha sido mantenida fuera de contacto con el revestimiento. Su poniendo que el adhesivo no es afectado adversamente por el calor solo, la adhesión al vidrio después del envejecimiento debe ser al menos el 80% del valor del testigo. Si parte de la superficie de contacto del adhesivo del revestimiento se transfiere al adhesivo o reacciona con él, este porcentaje será significativamente más bajo.

Fuerza de desenrollado. Un rollo de cinta de 12,7 mm de ancho se monta de modo que pueda girar libremente alrededor de un eje que a su vez está montado en una ménsula unida a un carro movable. El extremo libre de la cinta se agarra entre las mordazas de un dispositivo capaz de registrar la fuerza de tracción, y luego se mueve el carro separándose las mordazas a una velocidad de 230 centímetros por minuto. La fuerza de desenrollado se anota y se registra bien sea en onzas o en gramos por pulgada (2,54 cm) de anchura. Un recubrimiento de cola dorsal de baja adhesión eficaz permitirá que la cinta sea desenrollada con una fuerza de al menos aproximadamente 60 gramos por centímetro de anchura pero generalmente no mayor de aproximadamente 360 g por cm de anchura.

Subsiguientemente aparecen en la presente des-

13 DIC 1974

cripción las Tablas I y II que muestran productos fabricados preparando prepolímeros terminados en isocianato (o utilizando directamente restos terminados en isocianato), mezclándolos con siliconas que contienen amina o hidroxilo (y opcionalmente un agente de reticulación de tipo resina de fenolaldehído), recubriendo la mezcla sobre una película de poli(tereftalato de etileno) biaxialmente orientada de 50 micras, calentando para hacer que reaccionen los diversos componentes y midiendo después las características de la superficie del producto de reacción curado cuando se coloca en contacto con cintas que tienen dos tipos diferentes de adhesivos normalmente pegajosos y sensibles a la presión *. Los métodos de preparación y ensayo fueron como se han descrito anteriormente. En los ejemplos, se emplean las siguientes abreviaturas:

* El adhesivo de "acrilato" era un copolímero de acrilato de isooctilo:ácido acrílico 95,5:4,5; véase la patente de Estados Unidos Re. 24.906. El adhesivo de "caucho-resina" se formuló a partir de 100 partes de caucho de látex de primer refino amasado, 10 partes de resina de resinato de zinc procedente de colofonia de madera, 40 partes de una resina pegajosa politerpénica neutra que tenía un punto de reblandecimiento de 115°C, 6 partes de una resina de fenolaldehído soluble en aceite y de ataque por calor, 5 partes de fosfato de tricresilo, y 1 parte de antioxidante para caucho.



13 NOV 1974

Bases de poliol del prepolímero

	1,4	1,4-butanodiol
	1,10	1,10-decanodiol
5	ACN	Copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en OH que tiene un peso molecular medio de 2400, vendido por Sinclair-Koppers Co. con la designación comercial "Poly B-D CN-15"
10	BD	Resina de polibutadieno terminada en OH que tiene un peso molecular medio de 3200, vendida por Sinclair-Koppers Co. bajo la designación comercial "Poly B-D R-15M"
15	CAB	Resina de acetato-butirato de celulosa soluble en alcohol que contiene una media de 47% de butirilo, 1,6% de acetilo y 4-5% de hidroxilo.
	CAST	Aceite de ricino.
20	DANT	Di(2-hidroxietil)dimetilhidantaina, vendida comercialmente por Glyco Chemicals, Inc. bajo la designación comercial "Dantocol".
	P 52	Poli (azelato de bis-hidroxietilo), vendido por Emery Industries, Inc, bajo la designación comercial "Polyester 3752-D".
25	PCLD	Policaprolactona-diol, que tiene un peso molecular fórmula medio de 530, vendido por Unión Carbide Corporation bajo la designa-

13 DIC.



		ción comercial "Niax Polyol D-510"
	PG 200	Tris(hidroxipropil)glicerina, vendida por The Dow Chemical Company bajo la designación comercial "Voranol CP-260"
5	PG 400	Polioxipropilenglicol que tiene un índice de OH de aproximadamente 265, vendido por Union Carbide Corporation bajo la designación comercial "PPG-425"
10	PG 500	Polioxipropilenglicol que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 490, vendido por Union Carbide Corporation bajo la designación comercial "LS-490"
15	PG 700	Polioxipropilenglicol que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 775, vendido por Wyandotte Chemical Corporation bajo la designación comercial "Pluracol P 710"
20	PG 2000	Polioxipropilenglicol que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 2000, vendido por Union Carbide Corporation bajo la designación comercial "PPG-2025"
	PG 4000	Polioxipropilenglicol que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 4200, vendido por Union Carbide Corporation bajo la designación comercial "LHT-42"
		<u>Isocianatos</u>
25	PAPI	Isocianato de polimetilen-polifenilo,



13 Dic. 1974

vendido por Upjohn Company bajo la designación comercial "PAPI 901"

5 ISO Similar a "PAPI", vendido por Upjohn Company bajo la designación comercial "Isonate 390-P"

 MRS Similar a "PAPI", vendido por Mobay Chemical Company bajo la designación comercial "Mondur MRS"

 TDI Tolilén-diisocianato

10 Agente de reticulación

 Phen Resina de fenol-aldehído soluble en aceite y de ataque por calor, vendida por Union Carbide Corporation bajo la designación comercial "CKR 1634"

15 Siliconas

 A Polidimetil-siloxano que tiene grupos amínicos tanto primarios como secundarios en cadenas laterales colgantes, al menos 3 átomos de carbono separados del átomo de silicio más próximo, vendido por Dow Corning Corporation bajo la designación comercial "DC-531"

20 B Polidimetil-siloxano que tiene grupos amínicos secundarios en cadenas laterales colgantes, separados al menos 3 áto-

25

13 OCT 1974

mos de carbono del átomo de silicio más próximo, vendido por Dow Corning Corporation bajo la designación comercial "XF-3655"

- 5 C Polidimetil-siloxano similar a "A", vendido por Dow Corning Corporation bajo la designación comercial "XF-3656"
- 10 D Polidimetil-siloxano con grupos amínicos primarios colgantes $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{NH}_2\text{-}$, vendidos por Union Carbide Corporation bajo la designación comercial "Y-6165"
- E Polidimetil-siloxano similar a "D", vendido por Union Carbide Corporation bajo la designación comercial "Y-5477"
- 15 F Producto de reacción de 94 moles de dimetil-siloxano con 6 moles de metilfenil-siloxano, que tiene un índice equivalente de OH de 18.000
- 20 G Producto de reacción de 10 partes de "F" y 1 parte de N-β-aminoetil)-γ-aminopropil-trimetoxisilano.
- H Producto de reacción de 10 partes de "F" y 1 parte de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$.
- 25

13
1974

TABLA I

	<u>Prepolímero de poliuretano</u>			<u>Silicona</u>		<u>Partes de reticula</u>	
	<u>Ejemplo</u>	<u>Base</u>	<u>Isocia</u> <u>nato</u>	<u>Par</u> <u>tes</u>	<u>Tipo</u>	<u>Par</u> <u>tes</u>	<u>dor fenólico</u>
	1	1,4	PAPI	97,7	A	2,3	32
5	2	"	"	83,3	"	16,7	16,7
	3	"	"	62,5	"	37,5	7,5
	4	"	"	25,0	"	75,0	5
	5	BD	"	82,6	"	17,4	17,4
	6	ACN	"	"	"	"	"
10	7	PG 4000	"	81,8	"	18,2	6,7
	8	DANT	"	75,0	"	25,0	12,5
	9	PG 400	"	66,7	"	33,3	33,3
	10	P 52	"	50,0	"	50,0	10,0
	11	--	ISO	5,0	"	95,0	0
15	12	CAB	TDI	83,3	"	16,7	0
	13	CAST	"	50,0	"	50,0	25,0
	14	1,10-	MRS	63,7	"	36,3	9,1
	15	1,4-	PAPI	75,6	B	24,4	12,2
	16	1,4	PAPI	75,6	C	24,4	12,2
	17	"	"	72,2	D	27,8	13,9
20	18	"	TDI	80,0	E	20,0	20,0
	19	P 52	PAPI	66,7	G	33,3	0
	20	"	"	33,3	H	66,7	0

25

13 Dic 1974

TABLA II

Ejemplo	Desprendimiento, gramos/cm.		Adhesión al vidrio después del enveje cimiento por calor, gramos/cm.		Satisfactorio para	
	Adhesivo acrílico	Adhesivo de caucho-resina	Adhesivo acrílico	Adhesivo de caucho-resina	LAB ?	?
1	220	290	540	940	Si	No
2	12	55	490	780	No	Si
3	12	63	470	760	No	Si
4	63	86	560	990	Si	Algunos adhesivos
5	39	39	490	550	No	Si
6	31	83	590	640	Algunos adhesivos	Algunos adhesivos
7	98	450	450	580	Algunos adhesivos	Algunos adhesivos
8	12	55	490	770	No	Si
9	12	24	580	540	No	Si
10	12	55	450	550	Algunos adhesivos	Si
11	55	71	470	800	Algunos adhesivos	Marginal
12	86	55	480	570	Si	Algunos adhesivos
13	12	63	560	540	Si	No
14	20	31	550	820	No	Si
15	196	280	540	500	Si	No
16	55	79	600	830	Si	No
17	55	153	560	940	Si	No
18	55	126	540	670	Si	No
19	39	59	460	850	Algunos adhesivos	Si
20	79	28	490	720	No	Si

13 DI 

Los Ejemplos 21-31 recogidos en las Tablas III y IV que figuran a continuación, muestran la preparación de productos de cinta que tienen una cola dorsal de baja adhesión de acuerdo con el invento. En la preparación de
5 tanto el prepolímero como el polímero final, el peso equivalente de cada reaccionante fue determinado de modo preciso por valoración. Las técnicas de preparación fueron esencialmente las mismas que las de los ejemplos previos. El respaldo de la cinta a la cual fueron aplicados recubrimientos de colas dorsales de baja adhesión era poli(terftalato de etileno) biaxialmente orientado de 25 micras. Después de ello, el otro lado del respaldo fue recubierto con dos adhesivos diferentes normalmente pegajosos y sensibles a la presión, un "adhesivo de acrilato" y un "adhesivo de caucho-resina". El primero era un copolímero de acrilato de isooctilo:acrilamida 96:4, tal como se describe en
10 la patente de Estados Unidos Re 24.906. El último se formuló a partir de 100 partes de caucho de látex de primer refinado amasado al que se confirió pegajosidad con 75 partes de un β -pineno polimerizado teniendo una temperatura de reblandecimiento de 115°C y que contiene un antioxidante de fenol alcoholado. Las cifras descritas en la Tabla IV son la media para tres rollos de cintas tomada de la izquierda, la derecha y el centro de un rollo ancho.

25

2.12.74

TABLA III

Ejemplo	Prepolímero terminado en NCO						Polímero final			
	Equiva- lentes de 1,4- butano-diol	Equiva- lentes de PG 700	Equiva- lentes de PG 2000	Equiva- lentes de poli- isocianato	Equivalen- te, de NCO peso	Polímero partes terminado de Si en NCO, partes "A"	Rela- ción mo- lar, NCO:NH ₂	Partes de Si- licona "A"	Tiem- po de reacción, horas	
21	20	80	--	200	776	75,4	24,6	11:1	1	
22	50	50	--	"	"	75,2	24,8	11:1	1	
23	"	"	--	"	526	64,4	35,6	9:1	1	
24	"	"	--	"	"	"	"	"	24	
25	"	"	--	"	"	48,5	51,5	5:1	1	
26	"	"	--	"	"	"	"	"	24	
27	80	20	--	"	857	77,2	22,8	11:1	1	
28	--	--	100	"	4390	57,5	42,5	4:1	1	
29	--	--	"	"	"	64,9	35,1	11:1	1	
30	50	--	50	"	704	52,0	48,0	4:1	1	
31	"	--	"	"	"	74,8	25,2	11:1	1	



5

10

20

25

TABLA IV

Ejemplo	Adhesivo de acrilato				Adhesivo caucho-resina			
	Fuerza de desenrollado, g/cm		Adhesión al vidrio g/cm		Fuerza de desenrollado g/cm		Adhesión al vidrio g/cm	
	Inicial	Después de envejecimiento	Inicial	Después de envejecimiento	Inicial	Después de envejecimiento	Inicial	Después de envejecimiento
21	150	790	600	650	150	790	600	700
22	"	150	600	700	150	430	650	670
23	"	790	470	560	430	710	520	540
24	"	150	520	540	"	1300	600	650
25	"	"	470	560	"	710	560	600
26	"	"	560	520	"	1220	560	650
27	1450	grieta	580	grieta	710	2300	620	600
28	150	150	650	560	430	430	740	700
29	"	"	700	670	710	710	700	740
30	"	"	650	600	430	"	700	740
31	"	"	700	650	710	"	700	700





Aunque los productos de los Ejemplos previos eran inherentemente capaces de formarse en estratos autoportantes para empleo como revestimientos de desprendimiento resistentes al calor, los siguientes dos ejemplos describen expresamente la preparación de películas autopor-
5 tantes de este tipo. En cada caso, se preparó un prepolímero terminado en isocianato haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de TDI con diol "PCLD". A continuación se hicieron reaccionar durante una hora (Ejemplo
10 32) o durante veinte horas (Ejemplo 33) 30,0 partes del prepolímero (50% de sólidos de metiletilcetona) 20,0 partes de un agente reticulante de resina fenólica y 5,0 partes de PG 500 (los dos últimos en forma de una solución al 50% de sólidos en xileno).

15 Tanto en el Ejemplo 32 como en el 33, 88,2 partes de la solución del producto de reacción apropiada (véase párrafo precedente) se mezcló con 11,8 partes de solución de silicona "A". Luego fueron coladas películas vertiendo una capa delgada de las soluciones mixtas en
20 una bandeja de fondo plano revestida con perfluoroolefina "Teflon" y se dejó evaporar el disolvente durante una noche a temperatura ambiente y los materiales sólidos restantes se calentaron en un horno a aproximadamente 150°C durante 5 minutos. La película, de aproximadamente 250
25 micras de espesor en cada caso, fue luego separada de la



bandeja y sometida a diversos ensayos físicos, con los resultados que se muestran en la tabla que figura a continuación:

5

TABLA V

Ejemplo	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	% de alargamiento en la rotura	Desprendimiento, gramos/cm de anchura		
			Adhesivo acrílico	Adhesivo de caucho-resina	
10	32	298	1,3	81	112
	33	795	75,8	221	102

15

Se apreciará que la descripción anterior no persigue cubrir todas las ramificaciones de este invento. Sin embargo, empleando los principios descritos, los expertos en la técnica serán capaces de modificar, adaptar y emplear el invento para situaciones específicas determinadas.

20

Se cree que los siguientes términos, utilizados en la descripción anterior son marcas registradas: "Dantocal", "Isonate", "Mondur", "Niax", "Pluracol", "Teflon", y "Voranol".

25

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 11 de Diciembre de 1973, bajo el Nº 423.706, se acoge a los beneficios del



21 MAR. 1975

Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un método de fabricar un material en hoja
autoportante capaz de ser enrollado en espiral sobre si
mismo en forma de rollo, que incluye las operaciones de:
a) mezclar juntos en un sistema disolvente mutuamente com-
patible los componentes consistentes esencialmente en:
20 (1) 98-50 partes en peso de un resto terminado con una
pluralidad de grupos isocianato, líquido a 60°C y que tie-
ne un peso equivalente de NCO de al menos aproximadamen-
te 100, y (2) 2-50 partes en peso de un resto de organo-
silicona que tiene una pluralidad de grupos con hidróge-
no activo unidos cada uno de ellos químicamente a un át-
25 mo de nitrógeno u oxígeno que está al menos 3 átomos de

carbono distante del átomos de silicio más próximo, llevando dichos átomos de hidrógeno activo que constituyen no más de aproximadamente el 4% en peso de dicho resto de organosilicona, con lo cual se forma un líquido vertible,

- 5 b) recubrir el líquido vertible en un extracto delgado sobre un sustrato, c) secar para eliminar el disolvente, y d) hacer reaccionar los restos.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el resto de organosilicona es el producto de reacción de un hidroxilo y un polidimetilsiloxano bloqueado y un silano seleccionado del grupo que consiste en los que tienen la fórmula estructural: $R''_n(R'O)_{3-n}SiR'NHCH_2CH_2NH_2$, en donde R'' es un radical hidrocarbonado monovalente exento de insaturación alifática y que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, n tiene un valor de 0 a 2, R' es un radical alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R es un radical hidrocarbonado divalente exento de insaturación alifática y que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, encontrándose la relación en peso de siloxano:silano en el intervalo de aproximadamente 1:1 a 20:1.

3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que el silano es $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$.

4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que los componentes incluyen adicionalmente un agente de reticulación.

21 MAR 1975

5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el que el agente de reticulación es una resina fenólica.

6ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que el silano es $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$

7ª.- Un método de fabricar un material en hoja autoportante.

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

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

Madrid, 21 MAR. 1975

P.A.

Alberio de Elizaburu

Por hacer.

