



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) AI
(21)	454-165	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	10-12-1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 25 55 783.9	11.12.75	Alemania

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8L 75/04, B32B 27/36	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA CAPA ADHESIVA EN SUPERFICIES DE POLIESTER.

(71) SOLICITANTE (ES)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6000 FRANKFURT AM MAIN, Alemania Federal.

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Klaus Thoese, Karl-Heinz Jung, alemanes, los cuales, han cedido sus derechos a la Cia. solicitante.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 El presente invento se refiere a una masa destinada a la elaboración de capas adhesivas con adherencia mejorada sobre piezas moldeadas de poliésteres, en especial las de politereftalato de etileno.

.5 El invento se refiere asimismo a un material de duplicación para empleo en la diazotipia.

Piezas moldeadas a base de poliésteres lineales, sobre todo politereftalato de etileno, o bien de poliésteres mixtos, especialmente en forma de fibras, hilos o láminas, han  
10 adquirido una gran importancia. Así, por ejemplo, se utilizan láminas de poliéster como base para películas fotográficas, láminas intermedias o en materiales de duplicación. Una vez estiradas y fijadas, se caracterizan por resistencias mecánicas especialmente altas, resistencia ante los  
15 productos químicos y estabilidad de dimensiones que, junto a otras propiedades, hacen comprensible su importancia económica.

Un problema en la elaboración de películas de poliéster recubiertas consiste, por un lado, en obtener una buena  
20 adherencia entre la lámina portadora y las capas a aplicar encima y, por otra parte, en poder arrollar y desenrollar los materiales recubiertos, sin que se produzca bloqueo.

En la diazotipia se precisa para la producción de imágenes después de exposición bajo un modelo con una lámpara  
25 de rayos ultravioleta apropiada, por ejemplo, un revelado alcalino para generar el diazocolorante en los puntos no expuestos. A este particular se exponen las láminas en el medio alcalino, y también en presencia de agua o de vapor de agua, a temperaturas elevadas. A este respecto es especialmente importante una unión fuerte, exenta de defectos,  
30

1 entre la lámina de poliéster y la capa o capas aplicadas encima.

5 El anclaje de materias polímeras, en especial productos hidrófilos, sobre láminas, por ejemplo, de politereftalato de etileno, crea dificultades muy grandes. Si las capas han de contener además también productos químicos, tales como son usuales en la fotografía química o la diazotipia y que son sometidas a procesos de exposición y de revelado, en los que la fuerza de unión de las capas es sometida a fuertes esfuerzos, tal como demuestra la práctica, es necesario que las fuerzas de adherencia sean especialmente pronunciadas, con objeto de mantener la unión sin defectos.

10 No han faltado por lo tanto ensayos para desarrollar productos que originen una adherencia mejorada sobre la lámina de poliéster.

15 Así, por ejemplo, se ha dado a conocer por la patente alemana el empleo de poliésteres alto polímeros en calidad de capa proporcionante de la adherencia.

20 La solicitud de patente alemana publicada y examinada nº 1.053.362 propone, por ejemplo, emplear isocianatos o p-nitroanilina en calidad de capas proporcionantes de la adherencia.

25 Por la patente de la Gran Bretaña nº 822.894 es conocido asimismo el empleo de capas de poliisocianatos.

En la solicitud de patente alemana P 9899 IV/57b se describe una combinación de poliésteres o poliésteres mixtos con poliisocianatos orgánicos o politioisocianatos para mejora de la adherencia.

30 En los agentes adherentes descritos es precisa para el anclaje de polímeros hidrófilos al menos otra capa adhesiva

1 que establezca una unión suficiente entre la capa de anclaje y la capa cubriente.

5 Desde el punto de vista de la economía, sería extraordinariamente deseable poder pasarse con una sola capa de anclaje, lo que hasta ahora no se conseguía cuando la diferencia en la relación entre la base de lámina, por ejemplo, de politereftalato de etileno, y la capa cubriente es tan grande como, por ejemplo, en éteres celulósicos que, en solución acuosa-alcohólica, pueden ser sensibilizados por difusión  
10 con componentes sensibles a la luz.

15 Cuando se emplean poliisocianatos como elemento de la capa adhesiva, se observa también la desagradable propiedad de que el poder de adherencia o no se desarrolla hasta al cabo de un determinado tiempo de almacenamiento, o que las capas no son aptas para el almacenamiento, debido a ser sensibles frente a la humedad del aire, o porque se pegan entre sí. Si se caldean las capas de anclaje a temperaturas más altas con el fin de orillar este inconveniente, pueden perder  
20 totalmente su adherencia, o bien volverse amarillas.

25 Los poliésteres mixtos son por sí solos materias termoplásticas, pero sometidos al calor, tal como es usual en procesos de revelado para materiales sensibles, pierden de manera indeseable su poder de adherencia.

30 Mezclas de poliésteres mixtos con compuestos que contienen grupos de isocianatos, en calidad de capas de anclaje, no han podido acreditarse suficientemente en la práctica, por ejemplo, en la reprografía, ya que proporcionaban substratos que, o bien tenían una superficie demasiado blanda, de modo que las láminas recubiertas con ellas no podían arrollarse sin que se pegasen en el rollo, o bien no era su-

1 eficiente el poder de adherencia para las altas exigencias  
en cuanto a técnica de aplicación, cuando eran endurecidos  
mediante un tratamiento térmico especial, o cuando se ajustaba  
5 más duro el componente de poliéster mixto mediante la  
elección de monómeros apropiados para ello. Mezclas ajustadas  
blandas a base de poliésteres mixtos con poliisocianatos,  
se emplean como pegamento, por ejemplo, para forros,  
en los que la blandura de tales capas no es perjudicial. En  
todas las técnicas de procedimientos en las que es deseable  
10 o preciso el arrollar y almacenar la tira continua provista  
de un substrato, no pueden ser empleados los conocidos pegamentos  
de buena adherencia, por los motivos citados anteriormente.

Se presentó por lo tanto el problema de desarrollar  
15 una masa apropiada para su aplicación como capa adhesiva sobre  
piezas moldeadas de poliéster, no adoleciendo de los inconvenientes  
de los agentes adherentes conocidos, y que en especial tenga un gran  
poder de adherencia con respecto al material portante y, eventualmente,  
20 con relación a las capas cubrientes a aplicar encima, y que, por ejemplo,  
al ser arrollada como lámina o al ser almacenadas piezas brutas  
apiladas, no tienda a pegarse o al bloqueo.

El problema citado anteriormente se resuelve por una  
masa utilizable como capa adhesiva sobre piezas moldeadas  
25 de poliéster, que consiste en una mezcla de poliésteres mixtos  
con poliisocianato, y que está caracterizada por el hecho de que  
como adición contiene al menos un polímero orgánico tolerable  
con la mezcla, oscilando la relación entre poliéster mixto y  
adición entre 20 : 1 hasta 0,5 : 1.

30 Como adición se emplean sobre todo ésteres celulósicos,

1 utilizándose con preferencia acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa, o mezclas de los compuestos mencionados.

5 Otras adiciones preferentes son polimerizados mixtos, sobre todo los del cloruro de vinilideno.

Resultados especialmente bueno han dado un copolimerizado del cloruro de vinilideno con ácido acrílico, o un copolimerizado del éter metilvinílico y anhídrido maléico y/o de ácido acrílico y ésteres del ácido metacrílico.

10 Como adición puede emplearse con éxito también hexametoximetilmelamina.

Los compuestos pueden ser utilizados cada uno por sí solo, o bien también mezclados entre sí.

15 Para la elaboración de materiales para la reprografía se ha comprobado que a la masa polímera le pueden ser agregados materiales para diazotipia, en sí conocidos, antes de aplicarse la masa sobre el material portante. Ahora bien, pueden ser incorporados también posteriormente en las capas adhesivas, tratándolas con soluciones acuoso-alcohólicas de estas substancias.

20 Ahora bien, se puede proceder también de la manera usual, aplicándose un aglomerante, junto con los productos diazoquímicos usuales, sobre la capa adhesiva conforme al invento, o bien tratando una capa de aglomerante posteriormente con soluciones acuossas-alcohólicas de productos diazoquímicos.

25 Como materiales portantes de poliéster se emplean sobre todo los de forma de lámina, especialmente en forma estirada biaxialmente.

30 Los poliésteres empleados como material portante son

1 con preferencia los a base de politereftalato de butileno,  
copolimerizados compuestos, por ejemplo, por ácido tereftá-  
lico, ácido isoftálico y glicol de etileno ó 1,4-dimetil-  
5 glicol-ciclohexano, ascendiendo la parte de ácido isoftáli-  
co a hasta 50 % en moles, o bien a base de ácido tereftáli-  
co y glicol de etileno y poliglicol de etileno con un peso  
molecular de 1.000 a 10.000, o a base de ácido naftalin-2,6-  
dicarboxílico, ácido tereftálico y glicol de etileno.

10 Ahora bien, resultados especialmente buenos como mate-  
rial portante ha dado el politereftalato de etileno.

La masa puede contener, además de los compuestos cita-  
dos, también pigmentos, por ejemplo,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ó  $SiO_2$ ,  
antiestáticos, colorantes, etcétera.

15 La masa se aplica en solución orgánica sobre los mate-  
riales portantes, sirviéndose para ello de técnicas tradi-  
cionales. Sobre la capa adhesiva se puede aplicar una u  
otras varias capas, habiéndose comprobado que la adherencia  
mejora, tanto con respecto al material portante, como tam-  
bién a la capa a aplicar conforme al invento.

20 Se ha descubierto ahora ante la natural sorpresa, que  
ajustes blandos a base de copoliésteres y poliisocianatos  
pueden ser modificados de tal modo, con poder adhesivo bien  
bueno, mediante la incorporación del polímero de acuerdo  
con el invento, que resultan superficies relativamente du-  
25 ras, con lo que las láminas recubiertas no se pegan en el  
rollo. Las capas adhesivas son resistentes a una alta hume-  
dad del aire y a esfuerzos térmicos. Son substratos claros  
con adherencias excelentes para toda una serie de polímeros.

30 Del mismo modo pueden también substrato duros a base  
de copoliésteres y poliisocianatos, que no tengan ya sufi-

1       cientos fuerzas adherentes, ser modificados de tal modo me-  
diante la incorporación de las sustancias conforme al inven-  
to, que el poder de adherencia queda mejorada de manera  
sustancial con relación a capas aplicadas encima posterior-  
5       mente, produciéndose productos aprovechables para la prác-  
tica.

La disminución del poder de adherencia bajo la coope-  
ración de poliisocianatos, observada frecuentemente en el  
almacenamiento de la lámina con substrato, no se produce en  
10       las capas adhesivas de acuerdo con el invento. Las capas  
adhesivas conforme al invento pueden, en caso necesario,  
contener agentes de deslizamiento de partícula fina, usua-  
les en el comercio, que no menoscaben la transparencia de  
las películas, no reduciendo en modo alguno la adherencia  
15       del substrato.

El invento será explicado otra vez con más detalle a  
base de los ejemplos siguientes, sin que éstos representen  
no obstante una limitación del mismo.

Ejemplo 1:

20       Sobre una lámina transparente como vidrio de 100  $\mu$  de  
grueso, a base de politereftalato de etileno estirado bi-  
axialmente, se aplica una solución de la composición si-  
guiente:

25       150 g de una solución al 18 % de un policondensado mixto a  
base de ácido tereftálico con ácido isoftálico y ácido se-  
bácico en calidad de componentes ácidos, y glicol de eti-  
leno, diglicol y butandiol en calidad de componentes alco-  
hólicos;

30       5 g de un poliisocianato filmógeno disuelto en etilace-  
tato, en calidad de componente reticulante;

1 3 g de propionato de celulosa con un contenido de acetilo de 3,6 %, un contenido de propionilo de 44,8 % y un contenido de hidroxilo de 1,8 %

332 g de acetona

5 110 g de tolueno.

La solución se seca formando una película transparente de 0,5 g/m<sup>2</sup> de grueso (muestra I) e, incluso en una alta humedad relativa del aire, puede ser almacenada en forma de rollo, y desenrollarse de éste cuando se precise, sin adherencia ni pegajosidad.

10 Si la capa de 0,5 g/m<sup>2</sup> de grueso no contiene la adición del propionato de celulosa (muestra II), no se puede desenrollar la lámina del rollo sin que se deteriore su superficie, ni siquiera cuando la delgada capa hubiera sido secada a temperaturas de 140° C.

15 Para analizar la adherencia de la capa con y sin adición de propionato de celulosa, se aplicó encima, en una capa de 6  $\mu$  de grueso, un barniz con propionato de celulosa en calidad de aglomerante, y con los diazocompuestos, copuladores y adiciones estabilizadoras usuales para la producción de un colorante azul, dejándose secar durante tres minutos a 110° C.

25 Después de exponerse y tratarse con vapor de agua y amoníaco en un aparato de heliocalco en seco, se procedió a rayar las capas conforme a la norma DIN 53.151 con un aparato de ensayo de cortes reticulares tipo GS 30, a efectos de ensayar la adherencia. Seguidamente se aplicó cinta adhesiva (Tesaband<sup>(R)</sup> n° 104) a presión sobre los puntos marcados de las películas, y a continuación se arrancó de nuevo violentamente. La adherencia fué buena de ambas pe-

30

1 lículas, si bien ante un esfuerzo extremo anterior a la prueba de adherencia, es ésta mejor sobre el substrato de acuerdo con el invento.

Ejemplo 2:

5 Sobre la lámina descrita en el ejemplo 1 se aplicó la solución siguiente:

15 g de poliéster mixto, obtenido a partir de ácido tereftálico, neopentilglicol y glicol de etileno, con un peso molecular medio de 18.000 a 20.000

10 15 g de copolimerizado a base de cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y nitrilo acrílico, con un contenido de de nitrógeno de 2,7 a 3,0 %

15 4 g de una solución del producto de adición de trimetilolpropano con diisocianato de toluileno en etilacetato, al 75 %

433 g de metiletilcetona

113 g de tolueno

La solución fué secada a temperatura elevada, formando una película transparente de 0,5 g/m<sup>2</sup> de gureso.

20 Esta capa adhesiva se recubrió con películas de propionato de celulosa, de 8  $\mu$  de grueso.

25 La capa cubriente contenía en otro ejemplo 35 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de un tamaño medio de grano de 6  $\mu$ , y en otro ejemplo, 20 % de ácido silícico sintético de un tamaño medio de grano de 8  $\mu$ .

30 De acuerdo con el test de adherencia descrito en el primer ejemplo, la adherencia de todas las capas cubrientes sobre el substrato descrito más arriba fué buena. Por el contrario no se adhieren las capas sobre una capa adhesiva en que faltara la adición conforme al invento del copolime-

1 ro a base de cloruro de vinilideno.

Ejemplo 3:

5 Sobre una lámina de politereftalato de etileno de 50  $\mu$  de grueso y estirada biaxialmente, se aplicó la solución del ejemplo 2 (muestra I). Paralelamente se confeccionó con la misma lámina una muestra con una capa que no contenía la adición conforme al invento de copolimerizado de PVDC (muestra II).

10 Las dos muestras se aplicaron, en un grueso de película en húmedo de 100  $\mu$ , con una solución al 8 % de acetato de celulosa, con un contenido de acetilo de 38,4 % y un contenido de hidroxilo de 4,7 %, en una mezcla de acetona con alcoholes. Para ensayar la adherencia se llevó a cabo el test de cinta adhesiva descrito en el ejemplo 1.

15 La prueba I demostró una buena adherencia para el acetato de celulosa.

La prueba II no demostró adherencia para el acetato de celulosa.

Ejemplo 4:

20 Sobre una lámina de politereftalato de etileno estirado biaxialmente, transparente como vidrio y de 100  $\mu$  de grueso, se aplica una solución de la composición siguiente:

25 17,5 g de un poliéster mixto obtenido a partir de ácido tereftálico, neopentilglicol y glicol de etileno, con un peso molecular medio de 18.000 a 20.000

7,5 g de un copolimerizado a base de éter metilvinílico y anhídrido maleico, con un punto de reblandecimiento de 200° C y un valor para  $\eta_{sp}$  = 0,1 a 0,5, medido a 25° C, al 0,1 %, en metiletilcetona

30 1,8 g de una solución al 75 % del producto de la adición

1 de trimetilolpropano con diisocianato de toluileno  
en acetato de etilo  
473,2 g de tetrahidrofurano.

5 La solución fué secada a temperatura elevada, formando  
una película de 0,5 g/m<sup>2</sup>.

Esta capa adhesiva se recubrió con películas de propio-  
nato de celulosa, de la manera que ha sido descrita en el  
ejemplo 2, comparándose con muestras en las que la capa no  
contenía la adcción conforme al invento del polímero citado  
10 más arriba.

La capas de propionato de celulosa unicamente se adhi-  
rieron bien sobre el substrato conforme al invento, pero  
no donde faltó la adición de copolimerizado.

Ejemplo 5:

15 Sobre una lámina con el substrato de acuerdo con el  
ejemplo 4 se aplicó la solución siguiente, que se secó a  
140° C para formar una película de 6 μm de grueso:

70 g de un copolimerizado a base de acrilamida y ácido  
20 acrílico, con un peso molecular de aproximadamente  
200.000

0,3 g de poliéter de glicol alcohillaurílico con 13 gru-  
pos etoxi en la molécula como humectante

930 g de agua

25 El polímero hidrófilo se adhirió bien sobre el subs-  
tarto de acuerdo con el invento, mientras que no mostró  
adherencia sobre una capa formada exclusivamente por el  
poliéter mixto con poliisocianato.

Ejemplo 6:

30 Para los substratos fueron empleadas soluciones prepa-  
radas de la manera que ha sido descrita en el ejemplo 4.

1 Se emplearon a este particular en cada caso 7,5 g de los  
polímeros siguientes:

- a) Polimerizado mixto a base de éter metilvinílico y anhídrido maleico, tal como el descrito en el ejemplo 4
- 5 b) polimerizado mixto a base de ácido acrílico - ésteres metacrílicos, con una viscosidad de 350 a 650 cp, medida como solución al 40 % en tolueno
- c) hexametoximetil-melamina
- d) sin adición.

10 Sobre las muestras, con capas adhesivas según a) a d), se aplicó una solución de la composición siguiente:

70 g de hidroxipropilcelulosa con un peso molecular medio de aproximadamente 100.000

930 g de agua

15 0,3 g de poliéter de glicol alcoholarílico con 13 grupos etoxi en la molécula.

La adherencia de la capa de hidroxipropilcelulosa fué buena sobre los substratos a) a c), que contenían la adición conforme al invento de una sustancia polímera adicional, pero en cambio fué mala en la muestra d), que no tenía polímero adicional.

Ejemplo 7:

Con la solución siguiente se procedió lo mismo que en el ejemplo 1:

25 60 g de una solución al 18 % de un policondensado mixto usual en el comercio, a base de ácido tereftálico con ácido isoftálico y ácido sebácico en calidad de componente ácido, y glicol de etileno, diglicol y butandiol en calidad de componente alcohólico

30 2,5 g de un poliisocianato filmógeno, disuelto en acetato

1 de etileno, como componente reticulante  
4,5 g de propionato de celulosa con un contenido de acetilo  
de 3,6 %, un contenido de propionilo de 44,8 % y un con-  
tenido de hidroxilo de 1, 8 %

5 470 g de tetrahidrofurano.

Se obtienen capas que no se pegan entre sí, bien arro-  
llables y desarrollables, que se adhieren bien sobre la ba-  
se. Faltando la adición conforme al invento de polímeros,  
que deben ser bien tolerables con el poliéster mixto en so-  
lución y como película seca, tal como ha sido representado  
10 en el presente ejemplo, se obtienen láminas que no pueden -  
ser desenrolladas del rollo sin deterioro de la superficie.  
Las capas con una alta proporción de polímeros agregados de  
acuerdo con el invento, pueden ya de por sí, eventualmente -  
15 en especial en pesos eventualmente elevados de aplicación, y  
sin necesidad de previa dotación de substrato, formadoras de  
capa para las aplicaciones correspondientes, ya que desde un  
principio están bien unidas con láminas de poliésteres. . .

En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-  
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de una capa adhe-  
siva en superficies de poliéster mediante aplicación de una  
solución que contiene poliésteres mixtos, poliisocianato y,  
eventualmente, componentes sensibles a la luz, materiales  
de carga y pigmentos, caracterizado porque a la solución se  
25 agrega al menos un éster celulósico, un copolímero del clo-  
ruro de vinilideno, un copolímero de metilviniléter y anhí-  
drido de ácido maleico o un copolímero de ésteres de ácido  
acrílico o metacrílico, o hexametoximetilmelamina, en una -  
30

1 relación de 1: (20- 0,5), preferiblemente 1 : (10 - 1), respecto al poliéster utilizado, y se seca la solución aplicada a temperaturas comprendidas entre 100 y 120°C para formar - una película de un grueso de aproximadamente 0,5 g/m<sup>2</sup>.

5 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de éster celulósico se utilizan acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa o mezclas de los compuestos citados.

10 3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como copolímero del cloruro de vinilideno se utiliza un copolímero del cloruro de vinilideno con acrilonitrilo.

15 4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución se aplica sobre una lámina de poliéster y se seca.

5.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque la solución se aplica sobre una lámina de tereftalato de polietileno y se seca.

20 6.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque la solución se aplica sobre una lámina de orientación biaxial y se seca.

7.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque sobre la capa adhesiva aplicada se aplica al menos una capa adicional.

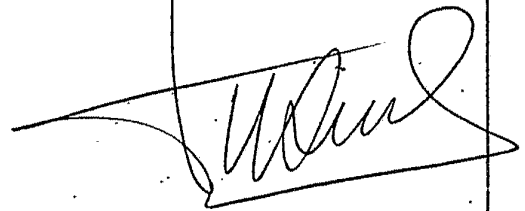
25 8.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA CAPA ADHESIVA EN SUPERFICIES DE POLIESTER.

1        Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciséis páginas - mecanografiadas.

Madrid, 10 Diciembre, 1976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



5

10

15

20

25

30

