

15 DIC. 1978

(19) ES	(11) NUMERO - 465.184	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 17-12-1977	



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ADHESIVA SENSIBLE A LA PRESION"		
(71) SOLICITANTE (S) REVERTEX LIMITED (Nr.:6445)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Temple Fields, Harlow, Essex CM20 2AH, Inglaterra		
(72) INVENTOR (ES) Cedric Lee		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.660)		

Jga

1 La presente invención se refiere a un proce-
dimiento para preparar composiciones adhesivas sensibles
a la presión y pegajosas, que contienen menos de aproxima-
damente 20 por ciento en peso de sustancias volátiles, ta-
5 les como disolventes orgánicos o agua.

Las presentes composiciones adhesivas se pue-
den formular para que presenten pegajosidad, poder de re-
tención, resistencia de unión y resistencia a la cizalla
grandes, cuando se aplican a sustratos adecuados, y para
10 que sean particularmente adecuadas para cintas y etiquetas
sensibles a la presión, o para que sean adecuadas para
otros fines, tales como formar juntas estructurales, para
cierres herméticos y para estratificación.

15 Los adhesivos sensibles a la presión se han
preparado antes típicamente por mezcla de uno o más elastó-
meros de alto peso molecular, naturales o sintéticos, con
sustancias que dan pegajosidad, que pueden ser de natura-
leza polímero o no polímera (aunque ciertos polímeros de
alto peso molecular presentan suficiente pegajosidad y ad-
hesión sin necesidad de tales adiciones). También puede ha-
20 ber otras sustancias presentes, tales como agentes de cura-
do, que sirven para reticular o reforzar el peso molecular
del polímero o los polímeros presentes; antioxidantes; bio-
cidas; aromas; cargas inertes o extensores, que pueden ser
25 orgánicos, tales como aceites y ceras, o inorgánicos, ta-
les como cargas minerales.

Debido al alto peso molecular de algunos de
tales ingredientes polímeros, para aplicar la composición
adhesiva de manera conveniente a sustratos es usualmente

necesario aplicar la composición en solución en un disolvente orgánico volátil, o en forma de una dispersión acuosa, y hacer que el disolvente o agua se evaporen.

5 Antes se venían prefiriendo generalmente las
soluciones en disolventes orgánicos para las formulaciones
adhesivas sensibles a la presión, ya que las composiciones
a base de solución producen generalmente el mejor equili-
brio de propiedades adhesivas. Desgraciadamente, el uso
de disolventes orgánicos volátiles presenta muchas dificul-
10 tales, tales como alto costo, riesgos de fuego y explosión,
riesgos de toxicidad y generación de olores, y estas difi-
cultades se han de resolver en aras de la seguridad y pa-
ra evitar contaminación ambiental. El uso de sistemas de
recuperación de disolventes tras evaporación de los disol-
15 ventes en operaciones industriales se está haciendo obliga-
torio cada vez en mayor medida, pero tales sistemas son
costosos de instalar y de hacer funcionar, y pueden ser re-
lativamente ineficaces respecto a la recuperación de disol-
vente utilizable. Además, la disolución de polímeros sólidos
20 de alto peso molecular en disolventes orgánicos es una
operación cara y que consume tiempo, y generalmente es ne-
cesario en cualquier caso someter el polímero elastómero
(tal como caucho natural) a degradación, por ejemplo por
acción mecánica, para obtener soluciones que no presenten
25 excesiva viscosidad. Desde luego, se pueden preparar cier-
tos polímeros sintéticos adecuados por polimerización en
un disolvente orgánico originalmente, pero tales disolven-
tes son generalmente inadecuados para inclusión en el adhe-
sivo final.

30 Por tanto, para evitar las desventajas de pre

parar y usar adhesivos a base de disolvente, a veces se han
preparado con anterioridad adhesivos pegajosos sensibles a
la presión, y se han aplicado en forma de dispersiones
acuosas o látex, que se secan para formar una capa adhesi-
5 va. Sin embargo, para preparar tales composiciones es ne-
cesario preparar dispersiones de sustancias líquidas o só-
lidas que dan pegajosidad, tales como resinas, para mezclar
con un látex de polímero elastómero (tal como látex de cau-
cho natural), o preparar por polimerización en emulsión po-
10 límeros en látex que presenten las propiedades adhesivas
necesarias. En el primer caso puede ser difícil conseguir
una dispersión satisfactoria de la sustancia que da pega-
josidad, restringiendo la selección a aquéllas que se pue-
den dispersar económicamente, y en cualquier caso los mé-
15 todos requieren gastar energía. En el último caso, la se-
lección está restringida a los polímeros de aquellos monó-
meros que se pueden polimerizar usando recetas adecuadas
en emulsión acuosa. En el uso de estas composiciones ad-
hesivas acuosas sensibles a la presión, la presencia de
20 constituyentes solubles en agua, tales como emulgentes,
estabilizantes y espesantes, perjudica a la adherencia y pe-
gajosidad de la capa adhesiva seca.

Según un aspecto de la presente invención, se
proporciona una composición adhesiva sensible a la presión,
25 donde la composición comprende un polibutadieno maleizado
líquido (según se define más adelante) mezclado con una o
más resinas sólidas que dan pegajosidad y uno o más agen-
tes de curado, conteniendo la composición menos de 20% en
peso de líquidos volátiles.

30 Los líquidos volátiles de los que la composi-

ción contiene menos de 20 por ciento en peso son líquidos volátiles tales como disolventes orgánicos o agua. Tras haber sido aplicada la composición a un sustrato y curada, se obtiene una capa adhesiva pegajosa sensible a la presión.

5

Otro aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición adhesiva sensible a la presión, donde un polibutadieno líquido se maleiza (según se define más adelante), y el polibutadieno maleizado líquido se mezcla con una o más resinas sólidas que dan pegajosidad y uno o más agentes de curado, para formar una composición que contiene menos de 20% en peso de líquidos volátiles.

10

En una modificación del presente procedimiento, el polibutadieno líquido se maleiza en presencia de algo de o toda(s) la(s) resina(s) que da(n) pegajosidad, tras lo cual se mezcla con el material maleizado el resto, si lo hay, de la(s) resina(s) que da(n) pegajosidad y el (los) agente(s) de curado y catalizador(es), si los hay.

15

Las presentes composiciones se pueden aplicar sobre un sustrato a o cerca de las temperaturas ambiente ordinarias, y la aplicación de incluso una cantidad moderada de calor convierte a la composición a su forma final, comunicando buena unión y una resistencia de cohesión adecuada. Las composiciones son lo suficientemente fluidas para no requerir el uso de grandes proporciones de disolventes o diluyentes orgánicos volátiles, a o cerca de las temperaturas ambiente ordinarias, y tienen una vida en almacenamiento adecuada a tales temperaturas, sin riesgo de problemas de curado prematuro, tal como espesamiento.

20

25

30

09018

Aunque en sistemas adhesivos en solución o emulsión propuestos con anterioridad se han utilizado polímeros que son líquidos, o que presentan baja viscosidad, esencialmente como auxiliares para comunicar pegajosidad, fluidez y otras propiedades, y se confía en un polímero elastómero o resinoso, de alto peso molecular, para obtener la necesaria resistencia final de unión, en la presente composición y procedimiento se usa un polibutadieno reactivo, inicialmente de bajo peso molecular, tanto en calidad de disolvente principal como en calidad de medio vehículo para un constituyente que da pegajosidad, y para obtener una elevada resistencia final de unión, debido a su susceptibilidad al curado.

A continuación se discutirán en mayor detalle los diversos constituyentes de las presentes composiciones, y los materiales de partida del presente procedimiento.

Polibutadieno líquido

Los polímeros líquidos de butadieno se pueden preparar por cualquier mecanismo usual de polimerización, tal como polimerización por radicales libres, aniónica, catiónica o de formación de complejos de coordinación.

El uso de un mecanismo de polimerización por radicales libres permite la introducción de amplia variedad de otras unidades comonomeras en el polímero, al azar, por ejemplo por copolimerización con estireno o acrilonitrilo, o con ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, y un método eficaz y conveniente para obtener polibutadieno líquido es por polimerización aniónica, usando compuestos de organolitio como iniciadores en disolventes orgáni-

cos anhídros.

Entre los copolímeros líquidos de butadieno que se pueden usar en el presente procedimiento se incluyen también aquellos cuyas macromoléculas contienen una proporción secundaria de unidades derivadas de otros monómeros copolimerizables distribuidos al azar. La naturaleza del comonómero o comonómeros que se pueden copolimerizar con éxito para formar el copolímero líquido depende del mecanismo de polimerización, y la selección de la naturaleza y proporción de comonómeros está dictada por el efecto sobre el tratamiento subsiguiente necesario para formar los presentes productos. Los comonómeros que contienen átomos de hidrógeno lábiles, presentes en grupos tales como hidroxilo y amino, son decididamente indeseables, pero puede haber presente una proporción secundaria de grupos carboxilo, en cantidad que no exceda de 5 unidades por cada 100 unidades de monómero.

Puede haber grupos finales que contienen átomos de hidrógeno lábiles, presentes en uno o ambos extremos de las macromoléculas del polímero o copolímero líquido de butadieno, dependiendo, de nuevo, del mecanismo de polimerización y origen de estos grupos finales, por ejemplo de que se originen a partir de los iniciadores usados, o de reacciones tras haberse completado la polimerización y antes de que el polímero se aisle del medio en que se ha efectuado la polimerización. Si estos grupos finales son carboxilo, su presencia en ambos extremos de la macromolécula no interferirá con el tratamiento subsiguiente.

Cualquier otro grupo final que contiene hidrógeno lábil puede estar presente solo en un extremo de la

macromolécula de polímero o copolímero líquido de butadieno.

Los polímeros líquidos de butadieno útiles para preparar las presentes composiciones tienen preferiblemente un peso molecular medio comprendido entre 500 y 20.000, más preferiblemente entre 1.000 y 10.000. Estos pesos moleculares se pueden determinar por métodos absolutos, tales como osmometría o dispersión de luz, o por métodos relativos, tales como cromatografía de permeación de gel, con aplicación de datos de calibración apropiados. En cualquier caso se obtendrá un valor medio, que refleja la distribución de pesos moleculares de las macromoléculas individuales. Esta distribución puede ser muy estrecha o muy ancha, dependiendo del método de polimerización o de que se hiciese una mezcla de diferentes preparaciones, pero es preferible que la distribución de pesos moleculares sea lo más estrecha posible.

La viscosidad del polibutadieno líquido variará según factores bien conocidos, tales como el peso molecular medio, la distribución de pesos moleculares, la microestructura, macroestructura, naturaleza y proporción de comonomero. Por ejemplo, para un peso molecular dado, suponiendo la existencia de una distribución estrecha de pesos moleculares, y suponiendo que el polímero es lineal, la viscosidad aumenta a medida que aumenta la proporción de unidades vinilo en el polímero. Es muy deseable que el polímero sea lo más fluido posible, dado que la viscosidad aumenta en todo caso tras la maleización; por tanto, se prefiere que la microestructura comprenda al menos 45% de las unidades en configuración 1,4. Sin embargo, se pueden usar

polímeros que contengan tanto como 90% o más unidades en configuración vinílica o 1,2, siempre que las viscosidades sean suficientemente bajas para tratamiento conveniente de la composición final. La microestructura obtenida varía según la receta de polimerización y el mecanismo de polimerización. Los polibutadienos líquidos maleizados curados que contienen una proporción predominante de unidades 1,4, también presentan la ventaja de una mayor flexibilidad, en comparación con los que contienen una proporción predominante de unidades 1,2.

Respecto a la macroestructura, el polímero puede ser lineal o estar ramificado al azar, o comprender moléculas unidas por un extremo en configuración radial o en estrella. Preferiblemente, el polímero no debe contener más de aproximadamente 10% de polímero infinitamente reticulado en una red. Para un peso molecular y microestructura dados, la viscosidad cae a medida que aumenta el número de ramas. En cualquier caso, el polímero debe ser tal que no se reticule infinitamente durante la siguiente reacción de maleización.

Como indicación, el intervalo de viscosidad de los polímeros usados en la preparación de las presentes composiciones es de 2 a 2.500 poises a 50°C, preferiblemente de 5 a 500 poises. La presencia de unidades de estireno copolimerizadas, y de la mayoría de otros monómeros, tiende a aumentar la viscosidad del polibutadieno líquido; por tanto, se prefiere que tales unidades estén ausentes del polímero, aunque se pueden usar tales copolímeros.

Polibutadieno maleizado líquido

La reacción entre polibutadieno líquido y anhídrido maleico es bien conocida, aunque su química es incierta. Esta reacción se denomina "maleización" en esta memoria descriptiva, para mayor conveniencia, y el producto de la reacción se denomina "polibutadieno maleizado líquido". En esta reacción, las unidades de anhídrido maleico se añaden al azar al polímero, conservándose intacta la estructura de anhídrido, siempre que se excluyan sustancias de apertura de anillo.

Las condiciones son usuales, requiriendo temperaturas elevadas. de, por ejemplo, 190°C durante un periodo de, por ejemplo, aproximadamente 4 horas, o 180°C durante aproximadamente 5 horas, en ausencia de oxígeno.

Cualquier disolvente, diluyente o plastificante líquido que se requiera en la composición final, para reducir su viscosidad, puede estar convenientemente presente durante la maleización, para mantener los reaccionantes en estado fluido y ayudar a excluir el oxígeno, pero tal sustancia debe ser de preferencia químicamente inerte para la estructura del anhídrido durante la maleización. Usualmente es necesario añadir una pequeña proporción, por ejemplo menos de 1% en peso, de un fenol con impedimento estérico, para evitar reticulación y también se pueden incluir catalizadores de la maleización.

La cantidad de anhídrido maleico añadida es generalmente la suficiente para proporcionar de 1 a 6 grupos anhídrido por macromolécula de polibutadieno, preferiblemente de 1 a 3.

Una vez completada la maleización, los reac-

cionantes se enfrían. Es conveniente añadir la resina que da pegajosidad, y cualesquiera otros constituyentes inertes, al polibutadieno maleizado líquido caliente justamente después de la etapa de maleización, mientras la viscosidad es aún baja.

Resinas que dan pegajosidad

La proporción de resina que da pegajosidad usada para prepararlas presentes composiciones puede ascender a de 5 a 75% en peso de la composición final, siendo el intervalo preferido 25 a 55%. La cantidad real usada en una composición dada dependerá de factores tales como la naturaleza de la resina que da pegajosidad elegida; propiedades del polibutadieno maleizado concreto; compatibilidad de estos dos componentes (que a su vez dependerá de la proporción y naturaleza de otros componentes presentes, tales como disolventes volátiles, diluyentes y plastificantes); viscosidad requerida para la composición final antes de curar; propiedades físicas requeridas para el adhesivo final tras curado, tales como pegajosidad, resistencia a la cizalla o resistencia al pelado.

Las resinas que dan pegajosidad son usualmente sólidas a temperaturas ordinarias en ausencia de disolventes o impurezas, y hay diversos tipos de resinas que dan pegajosidad que se pueden emplear, siendo algunos ejemplos de tales resinas que dan pegajosidad como sigue:

Politerpenos

"Nirez" 1085 (Reichhold Chemicals Inc.), "Arkon" P115 (Arkawa Forest Co.).

"Zonarez"[®] 7100 (Arizona Chemical Co.)

"Piccolyte"[®] S (Pennsylvania Industrial Chemical Corp.)

Hidrocarburos de petróleo

"Eastorez" 100 (Eastman Chemicals Co.)

5 "Escorez" 5280 (Esso Chemical Co.)

"Imprez" T85 (I.C.I. Ltd.)

Poliestireno de bajo peso molecular

"Piccolastic" A50 (Pennsylvania Industrial Chemical Corp.)

10 "Piccotac" C (" " " ")

Esteres de resina hidrogenados

Ester "Stabelite" 3 (Hercules Powder Co.)

15 Polibutenos

"Hyvis" (B.P. Chemicals Ltd)

"Indopol" H300 (Amoco Chemicals Corp.)

Copolímeros aromático/alifáticos

20 "Klyrvel" 30, "Klyrvel" 60 y "Klyrvel" 75 (todos de Velsicol Chemical Corp.)

[®] Marca registrada

25 Además de la necesidad de que haya compatibilidad, antes mencionada, es necesario que la resina que da pegajosidad sea relativamente inerte químicamente para el polibutadieno maleizado líquido, y para los agentes de curado.

30 Aquellas resinas que son sólidas a las tempe-

raturas ambiente ordinarias se pueden disolver en un disolvente, diluyente o plastificante inerte, para mayor conveniencia de tratamiento, antes de la adición al polibutadieno maleizado líquido. Este método puede evitar totalmente la necesidad de calentar el polibutadieno maleizado y/o la resina que da pegajosidad, para facilitar el mezclado.

Además, si el agente de curado es del tipo activable por calor, puede ser más conveniente disolverlo en el polibutadieno maleizado líquido o en la resina que da pegajosidad, antes de mezclar estos dos componentes.

Agente y catalizador de curado

Los agentes de curado que son adecuados para el polibutadieno maleizado líquido contiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivo por molécula, y son capaces de reaccionar formando una reticulación entre macromoléculas de polibutadieno. Los átomos de hidrógeno están preferiblemente unidos a átomos de carbono diferentes de la molécula del agente de curado, en aras de una reactividad superior.

Agentes de curado incluyen aminas, especialmente poliaminas; polioles; amidas, especialmente poliamidas; alcanolaminas; y alcanolamidas.

Alternativamente, se puede usar un poliepóxido, pero en tal caso es deseable que esté presente un compuesto que abra el anillo de epóxido o el anillo de anhídrido carboxílico, en aras de una velocidad de reacción aumentada.

También puede haber presente un catalizador de curado para la reacción de curado, siendo generalmente el

objeto del catalizador de curado activar al agente de curado. Así, si para asegurar una larga vida en el envase para la presente composición, el agente de curado está presente en una forma inactiva que se puede activar, por ejemplo, por calor, el catalizador de curado puede servir para reducir la temperatura a la que se activa el agente de curado, y se puede añadir por separado cuando se usa la composición. En ciertas circunstancias el agua o la humedad ambiente pueden actuar como catalizador de curado, siendo otros ejemplos de tales catalizadores los ácidos o bases que se pueden "bloquear" para que sean inertes a temperaturas ordinarias.

El sistema combinado de curado, que comprende polibutadienos maleizados líquidos, agente de curado y catalizador (si lo hay), debe estar pensado para que sea relativamente inactivo a temperaturas ordinarias, durante el periodo de almacenamiento requerido. Así, si se requiere un periodo largo de almacenamiento, se debe usar un catalizador que se active a temperaturas elevadas. Alternativamente, se puede emplear un catalizador que promueva rápidamente el curado a temperaturas ordinarias, en cuyo caso el adhesivo se aplicará pronto tras añadir el catalizador. Las condiciones de uso de que se disponga impondrán la formulación del sistema de curado.

Un agente de curado particularmente útil en el presente procedimiento es la llamada poliamina "bloqueada", es decir, una amina en la que la función amina está temporalmente bloqueada o estabilizada por reacción con otro compuesto que se puede desprender por acción de calor, o calor y humedad, regenerando la función amina. Una de ta

les poliaminas "bloqueadas" está descrita en la memoria
descriptiva de la patente británica nº 1.400.921. Un ejem
plo de tal sustancia disponible en el comercio es la vendi
da bajo la marca registrada "Caytur" 21, por E.I. du Pont.
5 de Nemours, que está descrita como un aducto de 4,4'-meti
len-bis-anilina y cloruro sódico, y se vende como disper
sión al 50% en ftalato de dioctilo. El uso de esta sustan
cia en las presentes composiciones da un curado rápido en
el intervalo de temperatura de 70 a 120°C.

10 Otra poliamina "bloqueada" adecuada es un de
rivado de metil-isobutil-cetimina de 4,4'-metilen-bis-ani
lina, formado por reacción de metil-isobutil-cetona con
4,4'-metilen-bis-anilina, a reflujo, en presencia de ácido
acético, durante 8 horas. Esta poliamina "bloqueada" es
15 estable en ausencia de humedad, y cuando una composición
adhesiva de la presente invención, incorporando esta polia
mina "bloqueada" como agente de curado, se aplica a papel
y se calienta, el contenido de humedad en equilibrio del
papel es insuficiente para asegurar un curado rápido.

20 Entre otros ejemplos de agentes de curado ade
cuados se incluyen el dietilen-glicol, trietilendiamina,
tetrametilendiamina, trietanolamina, dietilenglicol/tetra
metilendiamina en combinación, formiato de trietanolamina,
diformiato de trietilendiamina y diformiato de tetrametilen
25 diamina.

Las proporciones de agente de curado y catali
zador (si lo hay) se ajustan para obtener una velocidad de
reacción adecuada, y también las propiedades físicas desea
das en la composición curada. Así, se puede alcanzar una
30 densidad de reticulación elevada usando proporciones este-

quiométricas de agente de curado, dando como resultado una gran resistencia de cohesión de la composición curada. Las proporciones menores que la estequiométrica tienen como resultado una densidad de reticulación reducida y, por tanto, una resistencia de adhesión aumentada.

Siempre que la presencia de la resina que da pegajosidad no tenga efecto indebidamente adverso sobre la maleización del polibutadieno líquido, o no sea afectada adversamente por sí misma, puede estar presente durante la maleización, al menos en parte. En otros respectos, esta etapa será como se ha descrito previamente antes. Se apreciará que la propia resina que da pegajosidad puede reaccionar con anhídrido maleico, por ejemplo si contiene insaturación olefínica, pero tal reacción no será perjudicial, siempre que las propiedades de dar pegajosidad no sean indebidamente perjudicadas. Como en el caso de los disolventes líquidos, diluyentes o plastificantes también presentes, la resina que da pegajosidad debe ser preferiblemente inerte para la estructura del anhídrido.

El resto, si lo hay, de la resina sólida que da pegajosidad se añade de la misma manera que se añaden el agente de curado y el catalizador.

Se ha de apreciar que, aparte de las etapas de formación de composición antes descritas específicamente, en las que se añade uno de los ingredientes de la composición, se pueden emplear otras etapas de formación de composición para formular las composiciones con otros ingredientes, tales como pigmentos, cargas, antioxidantes, biocidas, aromas, y otros ingredientes usuales en composiciones adhesivas.

La invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

5 Preparación de polibutadieno líquido

Se prepara un polibutadieno líquido de estrecha distribución de pesos moleculares, usando la receta y el método siguientes:

10 Reactivos:

	Tolueno seco	1500 g
	n-butil-litio al 15% en peso	185 ml (0,3 moles)
	Tetrahidrofurano seco	12,3 ml (0,15 moles)
15	Butadieno seco	1500 g
	Acido acético glacial	17,1 ml (0,3 moles)

El tolueno se carga en un reactor de 5 litros que se ha purgado con nitrógeno, y que está equipado con agitador, tubo de entrada de butadieno, sonda de temperatura y condensador adaptado para ser enfriado usando una mezcla de dióxido de carbono sólido/metanol. La temperatura se eleva hasta 50 a 55°C, se cargan el tetrahidrofurano y el n-butil-litio, y se comienza la adición de butadieno a velocidad de aprox. 8,5 g/min. Por enfriamiento exterior se mantiene la temperatura a 50 a 55°C. Tras 3 horas se interrumpe la adición de butadieno, se añade el ácido acético glacial y se enfría la mezcla de polimerización hasta la temperatura ambiente.

30 La eliminación por filtración del acetato de

litio que se forma, y la eliminación del tolueno por destilación a vacío, producen un polibutadieno líquido transparente que tiene un peso molecular de 5.000, una viscosidad de aproximadamente 100 poises (25°C), y un contenido de microestructura 1,2 vinílica de aproximadamente 45%.

EJEMPLO 2

Se prepara otro polibutadieno siguiendo sustancialmente el método descrito en el Ejemplo 1, pero en ausencia de tetrahidrofurano, y este polibutadieno tiene un peso molecular de 5.000, una viscosidad de aproximadamente 50 poises (25°C) y un contenido de vinilo 1,2 de aproximadamente 15%.

EJEMPLO 3

Maleización de polibutadieno líquido

2500 g de polibutadieno preparado como se describe en el Ejemplo 1 se cargan en un recipiente de reacción de 5 litros, con 12,5 g de un antioxidante de aril-fosfito alcoholado y 250 g de xileno, y la mezcla se calienta a 120°C bajo capa de nitrógeno, con agitación eficaz.

A esta temperatura se añaden 125 g de anhídrido maleico, y la mezcla de reacción se calienta luego hasta 180°C y se mantiene a esta temperatura durante 5 horas. El aducto resultante es un líquido ámbar transparente, que tiene una viscosidad de 65 poises a 25°C, y un índice de ácido de 24 mg KOH/g.

EJEMPLO 4

A 51 partes en peso del polibutadieno maleiza

do del Ejemplo 3, que contiene aproximadamente 5% en peso de anhídrido maleico combinado, se añaden 3,2 partes en peso de un complejo de metilen-bis-anilina con cloruro sódico, de peso equivalente igual a 219 ("Caytur" 21) y 0,13 partes de un antioxidante fenólico vendido bajo la marca registrada "Nonox" WSO.

Separadamente, 49 partes en peso de una resina de politerpeno, de punto de reblandecimiento de anillo y bola aproximadamente igual a 85°C ("Nirez" 1085) se disuelven en tolueno suficiente para dar una solución de 20 a 25% de contenido de volátiles. Esta solución se mezcla con el polibutadieno mezclado, dando una composición adhesiva fluida que, cuando se aplica como revestimiento sobre una base de película, para dar un peso de revestimiento de 30 a 40 g/m², se cura en horno con aire caliente a 120°C durante cinco minutos, y se enfría, da una película adhesiva pegajosa que tiene una adhesión al pelado, cuando se pela según 180° desde una placa de vidrio limpia, a una velocidad de separación de 102 mm/minuto, mayor que 236 g por centímetro de anchura de la película.

EJEMPLO 5

Se repitió el Ejemplo 4 usando 2,6 partes en peso del derivado de metil-isobutil-cetimina de 4,4'-metilen-bis-anilina, como agente de poliamina bloqueada, en vez de las 3,2 partes en peso de "Caytur" 21. La película adhesiva revestida curó en menos de un minuto a 70°C, en aire húmedo.

EJEMPLO 6Preparación de una cinta adhesiva sin disolvente

5 El polibutadieno maleizado preparado como se describe en el Ejemplo 3 se calienta hasta 150°C bajo una presión de 1 mm Hg, para eliminar el xileno, y a 45 gramos de este material se añaden 45 g de resina de politerpeno "Zonarez" 7115 y 10 gramos de aceite "Enerflex" 711, mientras se mantiene la temperatura a 130°C, con agitación, durante 5 minutos, o hasta que se disuelvan las adiciones.

10 La mezcla se enfría hasta 65°C y se mezcla con 3,9 g de "Caytur" 21. La mezcla adhesiva se aplica como revestimiento, aún caliente, sobre una base de película de 35 micras de espesor, dando una extensión de 23-30 g/m², y se cura en un horno con aire caliente a 120°C durante 1 minuto.

15 El valor de pelado, ensayado como se ha descrito en el Ejemplo 4, es mayor que 157 g/cm de anchura, y el valor de retención es mayor que 50 horas. El ensayo de valor de retención comprende adherir un área de 6,45 cm² de cinta sobre una placa vertical de vidrio, limpia y unir una carga de 18 kg de peso, manteniendo una temperatura ambiente de 20°C ± 0,5°C y una humedad relativa de 65% ± 1%, y registrar el tiempo necesario para que falle la adhesión de la cinta.

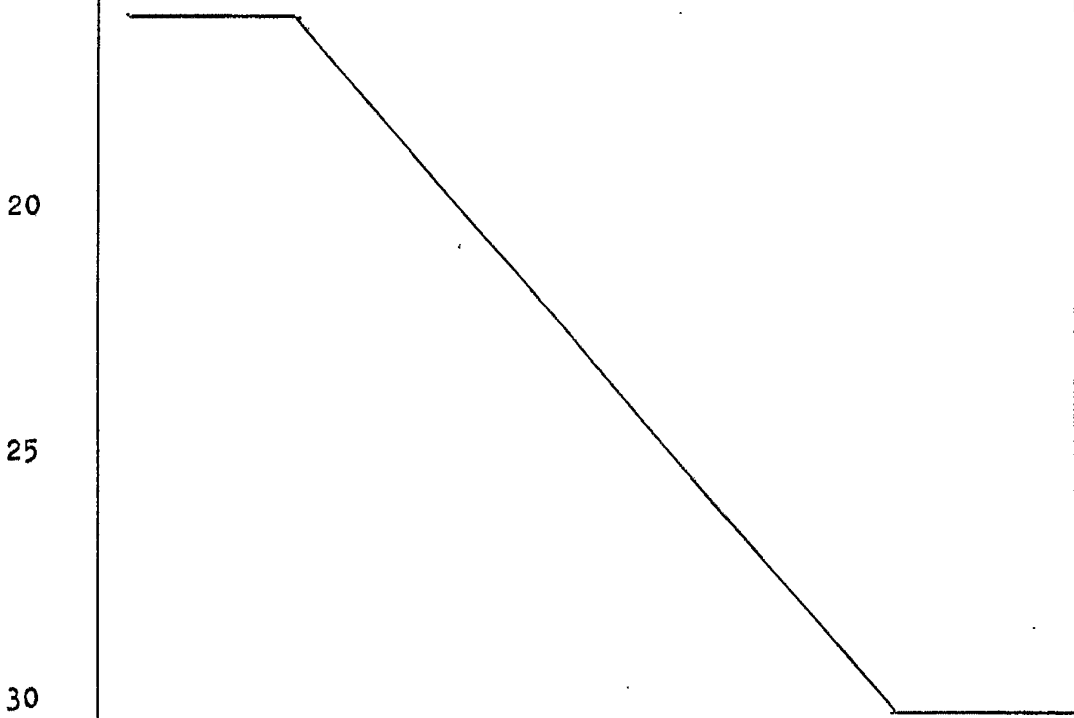
20

EJEMPLO 7Preparación de una composición adhesiva para etiquetas usando sustancias sólidas y líquidas que dan pegajosidad

25 A 35 gramos del polibutadieno maleizado preparado como se describe en el Ejemplo 3 se añaden 72,5 g de una solución, al 80% en peso/peso, de un éster de resina

30

hidrogenada vendido bajo la marca registrada "Floral" 105, disuelto en tolueno como disolvente, y 7 g de un éster metílico líquido de resina hidrogenada, vendido bajo la marca registrada "Hercolyn" D, y se mezcla. A esta mezcla se añaden 1,7 g de "Caytur" 21, dando una composición adhesiva que, cuando se aplica como revestimiento sobre un lado de un papel de material para etiquetas, para dar un peso de revestimiento de aproximadamente 30 g/m^2 , y cuando se cura en un horno con aire caliente durante 1 minuto a 120°C, da un material de etiqueta adhesiva. Este material cuando se ensaya como en los ejemplos anteriores, da un valor de pelado mayor que 591 g/cm, no siendo el valor medible con exactitud debido a la escisión del material de papel. El valor de retención es de 20 minutos a 30 minutos, cuando se ensaya como en el Ejemplo 5.



09018

- REIVINDICACIONES -

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:

1ª.- Procedimiento para preparar una composición adhesiva sensible a la presión, en el que un polibutadieno líquido se hace reaccionar con anhídrido maleico, y el polibutadieno maleizado líquido resultante se mezcla con una o más resinas sólidas que dan pegajosidad, y uno o más agentes de curado, para formar una composición que contiene menos de 20% en peso de líquidos volátiles.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el polibutadieno líquido se hace reaccionar con el anhídrido maleico en presencia de algo o la totalidad de la(s) resina(s) que da(n) pegajosidad, tras lo cual se mezcla con el material maleizado el resto, si lo hay, de la(s) resina(s) que da(n) pegajosidad y el (los) agente(s) de curado.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o 2ª, en el que se mezcla en la composición uno o más catalizadores de curado.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el peso molecular medio del polibutadieno líquido es 500 a 20.000.

5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el peso molecular medio del polibutadieno líquido es 1.000 a 10.000.

1 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que al menos 45% del polibutadieno líquido tiene la configuración 1,4.

5 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la cantidad de anhídrido maleico empleada en la reacción de maleización es suficiente para proporcionar de 1 a 6 grupos anhídrido por macromolécula de polibutadieno.

10 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la cantidad de anhídrido maleico empleada en la reacción de maleización es suficiente para proporcionar de 1 a 3 grupos anhídrido por macromolécula de polibutadieno.

15 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que el agente de curado es una poliamina bloqueada.

10ª.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ADHESIVA SENSIBLE A LA PRESION.

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

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

Madrid, 25.OCT.1978

P.A.

Alberto de Eizaburu
For Podes,

