

276785



279785

279785

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

Patente de Invención

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO PARA

LA MEJORA DE UNA SUPERFICIE DE POLIMERO OXIMETILENICO"

a favor de

CELANESE CORPORATION OF AMERICA

domiciliado en 522 Fifth Avenue, NEW YORK, N.Y. EE.UU.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadounidense nº 108.318 del 8 de Mayo, 1961

: INVENTORES: Francis Joseph Rielly y Paul Frank Del Conte, ambos de nacionalidad estadounidense.

270785 - 2 -



Esta invención se relaciona con un tratamiento superficial, en particular un tratamiento cuyo efecto es el de mejorar la adherencia de materiales de revestimiento, tales como tintas, lacas y películas metálicas, a superficies de polímeros oximetilénicos.

5 Los polímeros oximetilénicos termoplásticos de elevado peso molecular, es decir aquéllos que tienen cadenas de grupos oximetilénicos en sus moléculas, pueden producirse polimerizando el formaldehído o el trioxano y copolimerizando el trioxano con una variedad de otros monómeros. Pueden obtenerse polímeros dotados de propiedades físicas
10 que les adecúan para la producción de muchos artículos diferentes por los métodos comúnmente empleados en relación con los polímeros sintéticos, por ejemplo compresión inyección y moldeo por insuflado, extrusión y formación por presión. Entre los artículos que pueden fabricarse con tales polímeros figuran láminas y películas, frascos y recipientes a presión, cojinetes y engranajes, resortes en espiral y delámina, forros de muelles, correas y conexiones de transportadores,
15 palos y bolas del juego de bolos, placas golpeadoras, bujes, tapacubos y tapicerías para automóviles, grupos de instrumentos, depósitos de combustible, carburadores, tapas de distribuidor, palas y poleas de ventiladores, cubiertas, recipientes para el fluido de frenos, juntas, grampas, picaportes, tiradores, paneles, engastes, sujetadores, cierres automáticos, tapas de frasco, envolturas de cartuchos y proyectiles,
20 piezas de máquinas lavadoras y lava-platos, receptáculos para jabón y accesorios de fontanería.

25 Las superficies de tales artículos producidos con polímeros oximetilénicos son brillantes y satinadas, de suerte que difícilmente se adhieren a ellas revestimientos decorativos u otros. El mateado de las superficies por medios mecánicos o al aguafuerte con álcaliz fuertes no vence esta dificultad.

30 De acuerdo con la invención, se somete una superficie de polímero oximetilénico a tratamiento con un agente ácido oxidante para mejorar la adherencia a la superficie de un revestimiento subsiguientemente

276785 - 3 -



aplicado. El tratamiento se efectúa preferiblemente durante un período de tiempo suficiente para obtener un apreciable ataque químico de la superficie, tal como el que puede lograrse ordinariamente con un ácido fuertemente oxidante como el ácido crómico en menas de 10 segundos. Una superior exposición a un agente ácido oxidante da lugar a la aparición de unas profundas ranuras en la superficie y finalmente a su completa-desintegración. Ordinariamente, el tratamiento puede llevarse a cabo eficazmente a temperaturas normales, por ejemplo de 18 a 30°C.

Entre los aducados agentes ácidos oxidantes figuran los fuertemente oxidantes tales como los ácidos crómico, nítrico, sulfúrico, y mezclas de ellos. Acidos fuertes que por si mismos no son agentes oxidantes, por ejemplo el ácido clorhídrico y el ácido acético glacial, pueden mezclarse con los ácidos oxidantes.

El medio ácido oxidante puede aplicarse a la superficie de la estructura configurada de cualquier manera adecuada, como por inmersión, pulverizado y a pincel, aplicando el medio oxidante líquido sobre la superficie. Si se desea, como por ejemplo cuando ha de producirse un efecto decorativo, parte de la superficie del artículo objeto de tratamiento puede protegerse contra el efecto del medio mediante un revestimiento que sea resistente al medio ácido, tal como un revestimiento de parafina o asfalto.

Al completarse el tratamiento, puede lavarse y secarse la superficie, quedando entonces adherente a los tratamientos de revestimiento superficial. No se produce prácticamente degradación alguna del polímero, excepto en su superficie, quedando sus propiedades físicas por debajo de la superficie sustancialmente inalteradas.

De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el tratamiento oxidante va seguido de otro tratamiento que produce moléculas de enlace transversal sobre la superficie del polímero. Para conseguir esto, se pone a la superficie en contacto, bajo condiciones generadoras de formaldehído, con una sustancia capaz de reaccionar con éste para formar un interpolímero con el mismo. Esta sustancia puede ser un compuesto orgánico relativamente simple dotado de dos o más átomos de

276785 - 4 -



5 hidrógeno reactivos capaces de reaccionar con formaldehído por condensación para formar grupos metilénicos que actúen de enlaces entre las moléculas del reactivo. Cuando este tiene solamente dos átomos de hidrógeno reactivos, se forma un polímero lineal. Cuando el reactivo tiene tres o más átomos de hidrógeno reactivos y se halla presente suficiente formaldehído, se forma un polímero tridimensional transversalmente enlazado o polímero espacial.

10 La superficie puede ponerse en contacto, por ejemplo, con una solución fenólica que contenga hidróxido potásico como catalizador y calentarse para formar un revestimiento superficial de resina de fenol-formaldehído. Entre otros reactivos capaces de formar polímeros espaciales que pueden emplearse, figuran la urea, melamina, caseína, anilina, cresoles y xilenoles.

15 El reactivo formaldehído se usa preferiblemente en una concentración y cantidad suficientes para formar una capa unimolecular de reactivo formaldehído sobre toda la superficie. El fenol puede emplearse en una concentración del 1 al 90% por peso en un disolvente tal como agua o alcoholes.

20 El reactivo formaldehído se usa generalmente en mezcla con un catalizador para su reacción con formaldehído, ordinariamente un ácido mineral fuerte o una base fuerte, en una cantidad del 0,01 al 2% por peso, basado en el peso del reactivo formaldehído.

25 La temperatura usada en la formación de las moléculas de enlace transversal y la duración de la reacción varían con la naturaleza del reactivo formaldehído pero ordinariamente, a temperaturas superiores a 100 °C. se requiere por lo menos un tiempo de reacción de 5 minutos. Con fenol, la temperatura se halla comprendida preferiblemente entre 100 y 150°C y el tiempo de reacción entre 2 horas y 15 minutos.

30 Tintas comercialmente obtenibles, tales como las flexográficas, pueden imprimirse sobre superficies tratadas como queda descrito y, después de secarse, la tinta depositada es fuertemente adherente. Análogamente, pueden aplicarse lacas comercialmente obtenibles, pigmentadas o sin pigmentar, a las superficies tratadas para producir revesti-

270 785 - 5 -



mientos adherentes.

Es con frecuencia conveniente revestir previamente la superficie tratada con una capa de imprimación de laca clara antes de aplicar tinta o una laca pigmentada. Las lacas de metacrilato de metilo, las de melamira-formaldehído y las de urea-formaldehído, son adecuadas para este fin.

También es conveniente una capa de imprimación cuando la superficie ha de someterse a una operación de metalización tal como una operación ordinaria de metalización al vacío. Las superficies, después de la aplicación de la tinta, laca, metal u otro revestimiento, reciben preferiblemente una capa superior con una laca clara que puede ser o no idéntica a la laca empleada en cualquier capa de imprimación.

La invención es aplicable al tratamiento de las superficies de homopolímeros oximetilénicos, es decir polímeros en los que las cadenas polímeras constan esencialmente de grupos oximetilénicos, y copolímeros en los que las cadenas polímeras contienen grupos oximetilénicos y otros. Una aplicación particularmente importante de la invención es el tratamiento de las superficies de copolímeros en los que las cadenas polímeras constan de grupos oximetilénicos y oxialquilénicos que tienen átomos de carbono adyacentes, especialmente oxietilénicos, en los que los grupos oxialquilénicos que tienen átomos de carbono adyacentes forman del 0,5 al 20% por peso de las cadenas polímeras.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

a) Dos placas de un polímero oximetilénico conteniendo un 2,5% de unidades oxietilénicas derivadas del óxido etilénico y un 97,5% de unidades oximetilénicas, estabilizadas con un 0,5% por peso de 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terciario butil fenol) y un 0,5% por peso de cianoguanidina, fueron sometidas a tratamiento con ácido crómico sumergiéndolas en él a la temperatura ambiente durante un período de 4 a 10 segundos. El ácido crómico era una mezcla de 100 partes.

27 785

- 6 -

19 JUN



5 por peso de ácido sulfúrico concentrado, 15 partes por peso de dicromato potásico y 50 partes de agua. Después del tratamiento con ácido crómico, se lavaron las placas con agua y se secaron (en aire a la temperatura ambiente) y se aplicó una solución fenólica acuosa al 90% conteniendo un 1% de KOH, mediante inmersión a la temperatura ambiente. Las placas húmedas fueron calentadas en un horno a 140°F durante media hora.

10 b) Se aplicó una laca de metacrilato de metilo (Dupont 1234) por inmersión a una de las placas, y se sometió a cocción. Luego se le aplicó un tratamiento metalizador al vacío para depositar una delgada capa de aluminio, revistiéndose luego con una capa superior de la laca clara de metacrilato de polimetilo (Dupont 1234), aplicada por inmersión, y se coció a una temperatura de 150 a 200°F. La placa final se designa en adelante por A.

15 c) Se aplicó otra laca comercial (Red Spot SM1212) a la otra placa de control de igual manera que antes, se sometió a un tratamiento de metalización al vacío como queda descrito y luego se revestió con una capa superior de la misma laca. La placa tratada se designa en adelante por C.

20 Se ensayó la adherencia de la capa básica metalizada y de la capa superior presionando una cinta adhesiva transparente sensible a las presiones (cinta Scotch) sobre un área de la superficie que se hallaba sombreada transversalmente con cuadrados de 1/8 de pulgada y luego se retiró la cinta. Los resultados obtenidos se exponen en la
25 Tabla I, en la que una deficiente adherencia significa la separación prácticamente completa del revestimiento de la placa por la cinta, mientras que un adherencia excelente significa la separación prácticamente nula de dicho revestimiento. Para su comparación con los resultados obtenidos de acuerdo con este ejemplo, se muestran igualmente los resultados de ensayos llevados a cabo como en dicho ejemplo.
30 pero omitiendo las operaciones descritas en el párrafo a). Las placas obtenidas se designan por B y D, que corresponden respectivamente a las placas A y C.

270785

19 005



Los

Tabla 1

<u>Placa</u>	<u>Adherencia de la capa básica metálica.</u>	<u>Adherencia de la capa superior</u>
A	excelente	Buena
B	Deficiente	Deficiente
C	Excelente	Excelente
D	Aceptable	Deficiente

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, con la excepción de que las placas estaban hechas de una resina de homopolímero de oximetileno acetilado estabilizada con 4,4'-butilideno (3-metil-6-terciario butil fenol) y una poliamida sintética. Se designaron las placas por A' y C', correspondientes a las anteriores placas A y C. Los resultados se exponen en la Tabla 2, indicándose los resultados de ensayos comparativos, omitiendo el párrafo a) del Ejemplo B' y D'.

Tabla 2

<u>Placa</u>	<u>Adherencia de la capa básica metalizada</u>	<u>Adherencia de la capa superior.</u>
A'	Excelente	Buena
B'	Deficiente	Deficiente
C'	Excelente	Deficiente
D'	Deficiente	Deficiente

Ejemplo 3

Placas de un copolímero oximetilénico similar al del Ejemplo 1 y de un homopolímero oximetilénico similar al del Ejemplo 2 fueron sumergidas en una mezcla que contenía 256 partes (por volumen) de ácido sulfúrico concentrado, 128 partes de ácido nítrico concentrado, 1 parte de ácido clorhídrico concentrado y 32 partes de agua. Luego se lavaron sucesivamente las placas con agua, solución de carbonato sódico (10%) y agua, y luego se secaron al aire.

Se aplicó una laca clara comercial (Dupont RX5752) por inmersión y se cocieron las placas a 150° - 200° F. Después de una metaliza-

272785

- 8 -



ción al vacío con aluminio, se aplicó una capa superior de la laca -
(Dupont RK5752) en forma similar. La adherencia entre los revestimientos
y la superficie de las placas fue buena.

Ejemplo 4

5 Se repitió el tratamiento previo del Ejemplo 1 sobre similares
placas de copolímero oximetilénico, con la excepción de que la solución
de fenol-KOH fué en una solución del 50% de alcohol etílico/50% de agua.
La capa de imprimación, la metalización y la capa superior fueron aplica-
das como en el Ejemplo 3. La adherencia fue buena.

REIVINDICACIONES

10 En resumen: la Patente de Invención que se solicita, recaerá
sobre las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para la mejora de una superficie de polímero
oximetilénico, que comprende la sujeción de dicha superficie a trata-
miento con un agente ácido oxidante para mejorar las adherencias a la
superficie de un revestimiento subsiguientemente aplicado.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la su-
perficie es sometida a tratamiento con ácido crómico, ácido nítrico o
ácido sulfúrico.

25 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el tra-
tamiento se efectúa en menos de 10 segundos a una temperatura de 18 a
30° C.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el
que, después del tratamiento con el agente ácido oxidante, la capa su-
perficial del polímero es sometida a un tratamiento que produce molé-
culas de enlace transversal sobre ella.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que, des-
pués del tratamiento con el agente ácido oxidante, se hace reaccionar a
la capa superficial con fenol.

30 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivin-
dicaciones, en el que se aplica una laca clara a la superficie tratada.

278735

- 9 -



7º.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la superficie tratada es ulteriormente metalizada.

5 8º.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que el polímero oximetilénico está formado de unidades oximetilénicas y unidades oxietilénicas, de las cuales del 0,5 al 20% por peso son unidades oxietilénicas.

9º.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA LA MEJORA DE UNA SUPERFICIE DE POLIMERO OXIMETILENICO".

10 Todo conforme se reivindica en la presente memoria que consta de nueve páginas escritas a máquina.

Madrid, 25 Abril, 1962

ALFONSO UNGRIA

15 P.P. *[Handwritten signature]*

20

25

30