



288514

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por : "PROCEDIMIENTO  
PARA EL TRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE DE UN ARTICULO  
CONFIGURADO CONFECCIONADO CON POLIMEROS OXIMETILENI  
COS TERMOPLASTICOS"

a favor de

CELANESE CORPORATION OF AMERICA

domiciliado en 522 Fifth Avenue, New York, 36 N.Y.  
EE. UU.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadounidense  
Nº 200.305 del 6 de Junio de 1962

INVENTORES: Walter Dempsey Paist y Oscar Joseph Pladek  
ambos de nacionalidad estadounidense.



288514

Esta invención se relaciona con el tratamiento de artículos configurados, confeccionados con polímeros oximetilénicos termoplásticos normalmente sólidos.

Los polímeros oximetilénicos termoplásticos normalmente sólidos, especialmente los que tienen moléculas consistentes en cadenas de grupos -CH<sub>2</sub>O- sucesivamente recurrentes, entremezclados con grupos oxialquilénicos con átomos de carbono adyacentes, presentan muchas propiedades deseables como materias primas para la fabricación de artículos configurados mediante procesos tales como los de moldeo por inyección o compresión o extrusión. Sin embargo, las estructuras configuradas presentan superficies lustrosas a las que se adhieren deficientemente revestimientos decorativos y otros.

De acuerdo con la invención, la superficie de un artículo configurado, cuya superficie está compuesta por tal polímero, es sometida a la acción de un ácido orgánico relativamente fuerte para modificarla de manera que se mejore la adherencia de materiales de revestimiento a la misma, sin estropear sustancialmente su tersura.

En general, los ácidos orgánicos útiles para los fines de la invención tienen constantes de ionización de  $1 \times 10^{-3}$  por lo menos, y preferiblemente de un mínimo de  $1 \times 10^{-2}$ . Los ácidos orgánicos preferidos son los ácidos sulfónicos orgánicos y particularmente los ácidos arilsulfónicos o ácidos alquilsulfónicos, en los que los grupos alquilo contengan por lo menos 8 átomos de carbono, y los ácidos haloalcanoicos. Los ácidos específicos que pueden usarse incluyen ácidos alquilbencénicos en los que los grupos alquilo contengan de 10 a 12 átomos de carbono, el ácido para-toluenosulfónico, el ácido naftaleno sulfónico y los ácidos 2,5-dimetilbencenosulfónicos, el ácido monocloroacético y el ácido tricloroacético. Los ácidos orgánicos que no ejerzan sustancialmente ningún efecto oxidante son altamente eficaces para su empleo en el proceso.

2865 (24)



Es preferible usar el ácido orgánico en solución en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes, por ejemplo en una concentración del 1/2 al 10%, preferiblemente superior al 1%, en peso, basado en el peso de la solución. Disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, al tricoloroetileno, dioxano y percloroetileno.

Es también preferible llevar a cabo el tratamiento a una elevada temperatura, por ejemplo por encima de 60° C. y usar un disolvente que hierva a la temperatura del tratamiento o por encima de ella, de manera que no haya de usarse una presión elevada. Se han obtenido resultados especialmente satisfactorios manteniendo la solución ácida en su punto de ebullición cuando se usan disolventes que hiervan entre 90 y 130°C.

El período de tratamiento está adecuadamente comprendido entre 1 segundo y 5 minutos, aproximadamente, y entre 15 y 45 segundos preferiblemente.

Después de tratarse de acuerdo con la invención, la superficie del artículo configurado presenta todavía aproximadamente su tersura original. Así, es posible producir artículos tratados que tengan una tosquedad superficial, en general, dentro del orden de 1/2 a 10 micro-pulgadas y comúnmente por debajo de 5 micro-pulgadas, determinado de acuerdo con el método A.S.A. B46.1. 1955 (American Standards Association). La tosquedad superficial de artículo tratado depende, naturalmente, en cierto grado, de la que presenta antes del tratamiento.

A diferencia de diversos procesos anteriores usados para mejorar la receptividad de superficies a los revestimientos, el tratamiento de la invención puede llevarse a cabo en artículos moldeados que tengan un elevado grado de "tensión de moldeo", es decir una tensión interna causada por las condiciones del moldeo, sin peligro de agrietamiento. Así, el proceso permite la eliminación de una operación de recocción, que con frecuencia se ha considerado necesaria para eliminar

288514

24



5 la tensión antes del tratamiento, a fin de impedir agrietamientos debidos al efecto del tratamiento sobre las zonas tensas del artículo moldeado. La presencia de tensiones internas es indicada, por ejemplo, por la aparición de grietas visibles cuando se sumerge el artículo moldeado durante 15 segundos a la temperatura ambiente (25°C) en una mezcla de 100 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado, 15 partes en peso de dicromato potásico y 50 partes de agua.

10 El ácido puede ponerse en contacto con la superficie del artículo configurado de cualquier manera adecuada, como por inserción, pulverizado o a pincel. Si se desea, alguna porción o porciones de la superficie del artículo tratado pueden protegerse del ácido por medio de un revestimiento resistente, por ejemplo de parafina o asfalto. El uso de foto-protectores, seguido del tratamiento ácido, producirá placas de imprimir, dando lugar un tratamiento suave a una placa de tipo 15 "litrográfico" y un tratamiento más enérgico a una placa del tipo de "grabado".

20 Después de completarse el tratamiento con el ácido orgánico del artículo configurado, se retira el ácido adherente de su superficie. Este puede hacerse, por ejemplo, enjuagando con agua, puesto que la superficie del artículo es fácilmente humedecible como resultado del tratamiento ácido. Después de enjuagarse, puede retirarse la película acuosa residual mediante secado a temperatura ambiente o elevada. Para reducir el tiempo necesario para liberar el artículo del ácido, puede tratarse con una solución alcalina suave antes del lavado final.

25 Un método muy eficaz de separar el ácido del artículo tratado consiste en sumergir el artículo en un baño de disolvente frío, para descender su temperatura y retirar gran parte del ácido, y suspender luego el artículo por encima de una solución hirviente del ácido, que puede ser la solución usada para el tratamiento ácido. El disolvente 30 de la solución hirviente se condensa sobre el artículo frío como en

288974



5

un proceso de desengrase por vapor, y lo lava liberándolo de ácido residual. La utilización de este método de separación del ácido tiene la ventaja de hacer innecesarios el lavado y secado subsiguientes. El artículo minuciosamente limpiado es retirado de los vapores reflu-

10

yentes calientes libres de ácido, quedando seco al cabo de unos segundos. Usando esta técnica, puede efectuarse toda la operación en 1 a 2 minutos, lo que hace al proceso altamente adecuado para la automatización. Después de completar el tratamiento y retirar el ácido adherente los revestimientos superficiales se adhieren firmemente a los artículos. Así, pueden imprimirse tintas comercialmente obtenibles, tales como tintas flexográficas, sobre las superficies tratadas como queda descrito y, tras secarse, la tinta depositada es firmemente adherente. Análogamente, pueden aplicarse lacas comercialmente obtenibles, pigmentadas o sin pigmentar, a las superficies tratadas para producir revestimientos adherentes.

15

La adherencia de un revestimiento puede probarse, por ejemplo, raspando la superficie de una placa revestida con la uña y observando la facilidad con que se levantan trozos del revestimiento, o también presionando una tira de cinta adhesiva sensible a las presiones a la superficie y retirándola luego. Una deficiente adherencia se manifiesta por la separación de prácticamente todo el revestimiento de la placa por la cinta, mientras que una adherencia excelente se manifiesta por la separación prácticamente de nada.

20

Es con frecuencia deseable revestir previamente la superficie tratada con una capa de imprimación de laca clara antes de aplicar tinta o una laca pigmentada. Las lacas de polímeros de metacrilato de metilo, de polímeros de melamina-formaldehído, lacas de nitrocelulosa y de polímeros de ureaformaldehído, son adecuadas para este fin.

25

30

También es deseable una capa de imprimación cuando la superficie ha de ser sometida a una operación de metalización. Pueden usarse téc-

24  
288514



nicas metalizadoras al vacío convencionales y la superficie metalizada recibe preferiblemente un revestimiento superior con una laca clara que puede ser o no idéntica a la laca usada en el revestimiento o capa de imprimación.

5 La invención puede aplicarse al tratamiento de artículos producidos con homopolímeros oximetilénicos, pero es de particular importancia en relación con los copolímeros cuyas moléculas contienen grupos estremezclados provistos de enlaces de carbono a carbono, particularmente copolímeros que tengan del 0,5 al 20% en peso de grupos oxietilénicos, porque la mayor estabilidad térmica de tales copolímeros les dá especial importancia como materias primas para operaciones tales como moldeo y extrusión. Los polímeros oximetilénicos que han sido cubiertos terminalmente por grupos estéreos o etéreos para acentuar su estabilidad térmica, pueden tratarse también por el proceso de la invención.

10 Los artículos configurados pueden prepararse con tales polímeros por procedimientos configuradores convencionales que incluyen el moldeo por compresión, moldeo por inyección, extrusión, moldeo por inauflado, formación por presión y técnicas de moldeo en polvo. Artículos configurados típicos que pueden tratarse por el proceso de la invención incluyen láminas y películas, frascos y recipientes a presión, cojinetes y engranajes, resortes en espiral y de lámina, forros de resortes, cintas y conexiones de transportadores, palos y bolas del juego de bolos, placas y hembras de cerraduras, bujes, tapas para cubos de automóviles y tapicerías para los mismos, grupos de instrumentos, depósitos de gasolina, carburadores, tapas de distribuidor, palas de ventiladores y poleas, cubiertas por debajo del capó, recipientes para fluidos de frenos, juntas, abrazaderas, picaportes, botones, paneles, engastes, sujetadores, cremalleras, tapas de frascos, cubiertas de cartuchos y cápsulas, piezas para máquinas lava-



ropa y lava- platos, recipientes para jabón y accesorios de fontane-  
ría.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

5 Se preparó una solución de 40 g. de un ácido alquilbenceno sul-  
fónico en el que las cadenas laterales alquílicas contienen de 10 a  
11 átomos de carbono, en 400 ml. de tricloroetileno. Se prepararon  
placas moldeadas por inyección un una tosquedad superficial de 1 a 2  
micro- pulgadas, con un copolímero de trioxano y óxido etilénico con-  
10 teniendo un 2,5% en peso de óxido etilénico, basado en el peso de co-  
polímero de un índice de fusión de 9,0 (ASTM D1238-57T) y estabiliza-  
do con un 0,5% en peso de 2,21-metileno-bis- (4-metil-6-butil ter-  
ciario fenol) y un 0,5% en peso de cianoguanidina. Las placas fueron  
sumergidas durante 10 segundos en la solución a 194°F. Inmediatamente  
15 después del tratamiento, se lavaron minuciosamente las placas en agua  
corriente y luego se secaron.

Las placas tratadas resultaron tener un tosquedad superficial  
de 2 a 3-1/2 micro-pulgadas. Unos revestimientos secos de una laca  
pulverizable de nitrocelulosa y una laca metalizadora de polímero de  
20 melamina-formaldehído, aplicadas a diferentes placas, mostraron exce-  
lente adherencia, indicada por ejemplo por la prueba de raspado con  
la uña o por la prueba de la cinta adhesiva, y un elevado lustre.  
Además, cuando se imprimió otra placa tratada como se describe en es-  
te Ejemplo con una tinta flexográfica standard, la impresión mostró  
25 también una excelente adherencia a la superficie tratada.

Ejemplo 2

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de  
que la solución de tratamiento estaba compuesta de 50 gramos de ácido  
paratolueno sulfónico disueltos en una mezcla de 200 ml. de triclore-  
tileno y 200 ml. de dioxano y el tiempo de inmersión fué de 30 segundos.

24  
288514



Una placa así tratada resultó tener una tosquedad superficial de 3 micro-pulgadas y mostró las mismas excelentes características de adherencia y lustre, en relación con las placas del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

5 Una placa moldeada por inyección y producida como queda descrito en el Ejemplo 1, fué sumergida durante 30 segundos en una solución hirviente de 40 gramos de un ácido alquil benceno sulfónico en el que los grupos alquílicos contenían de 10 a 12 átomos de carbono en 1600 ml. de percloroetileno. Luego se sumergió la placa durante 20 segundos en dioxano a la temperatura ambiente y se mantuvo seguidamente durante 30 segundos en los vapores refluientes de la solución de tratamiento en ebullición. Al retirarse de los vapores refluientes, la placa se secó instantáneamente y, tras su enfriamiento, se hallaba lista para la aplicación de un revestimiento superficial que mostró excelentes lustro y adherencia. El rápido proceso de este Ejemplo está muy indicado para la aplicación de procedimientos de automatización.

10  
15  
20 Unos picaportes de automóvil moldeados por inyección con el copolímero estabilizado descrito en el Ejemplo 1, que presentaban grandes tensiones de moldeo, fueron tratados durante 30 segundos en la solución de tratamiento hirviente de este Ejemplo para obtener un buen tratamiento superficial uniforme sin la aparición de ninguna grieta.

25  
30 Cuando un picaporte de automóvil análogo al usado en el anterior Ejemplo fué sumergido, sin recocción, durante 15 segundos en una mezcla de 100 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado (98%), 15 partes en peso de dicromato potásico y 50 partes en peso de agua a 25°C., aparecieron grietas visibles en la superficie del artículo, mostrando la presencia de tensiones internas.

Ejemplo 4

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de

24



- 9 288514

5 que la solución de tratamiento estaba compuesta de 10 g de ácido tricloroacético en 100 ml. de percloroetileno y el tiempo de inmersión en la solución fué de 10 segundos. Se obtuvo una superficie uniforme sobre la que pudieron aplicarse revestimientos de excelente adherencia y lustre.

#### Ejemplo 5

10 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que la solución de tratamiento era de 10 g de ácido monocloroacético disueltos en 100 ml. de percloroetileno y el tiempo de inmersión fué extendido a 60 segundos. El tratamiento de este Ejemplo hizo posible la aplicación de revestimientos superficiales de excelentes adherencia y lustre.

15 Los artículos tratados de los Ejemplos 3 a 5 tenían tosquedades superficiales no superiores a 4 a 5 micro-pulgadas.

#### REIVINDICACIONES

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

20 1ª.- Procedimiento para el tratamiento de la superficie de un artículo configurado, confeccionado con polímeros oximetilénicos termoplásticos, cuya superficie está compuesta de un polímero oximetilénico, que comprende la aplicación a aquél de un ácido orgánico relativamente fuerte para modificar la superficie a fin de mejorar la adherencia de materiales de revestimiento a la misma, sin estropear sustancialmente su tersura.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido orgánico es uno que tiene una constante ionización de  $1 \times 10^{-2}$  por lo menos.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el ácido orgánico es ácido para-tolueno sulfónico, un ácido alquilbenceno sulfónico de 10 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo o ácido mono-



288514

-ó-tricloroacético.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que el ácido orgánico se usa como solución de una concentración del 1 al 10% en un disolvente orgánico del mismo.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el disolvente orgánico usado tiene un punto de ebullición comprendido entre 90 y 130°C. y la solución ácida se usa a su punto de ebullición.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el que, después del tratamiento ácido, el artículo tratado es enfriado en disolvente frío del ácido y luego es suspendido en el vapor de la solución ácida hirviente para efectuar la separación de ácido por disolvente condensado.

7<sup>a</sup>.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE DE UN ARTICULO CONFIGURADO CONFECCIONADO CON POLIMEROS OXIMETILENICOS TERMOPLASTICOS".

Todo tal y como se describe en la presente memoria que consta de diez páginas escritas a máquina.

Madrid, 29 de Mayo de 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P.  
*[Handwritten signature]*