

303

P. 27.444

Nº 3324-Caso Ropp. 14-15  
HL CASE Nº 12564

Rehecha I



303543

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HERCULES POWDER COMPANY, entidad norteamericana establecida en 910 Market Street, Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ARTICULOS QUE COMPRENDEN UNA BASE DE METAL Y UNA CAPA DE POLIOLEFINA CRISTALINA APLICADA SOBRE LA SUPERFICIE DEL METAL".

-----  
La presente invención se relaciona con un procedimiento para unificar una poliolefina sólida a un metal, y con los artículos así producidos.

5 Es característico de las poliolefinas cristalinas, tales como polietileno y polipropileno estereorregular que poseñ una adhesión relativamente pobre al metal, lo cual constituye un hecho que limitó el uso de esta clase de polímeros como recubrimientos para metal.

10 Se emplea aquí la expresión "polipropileno estereorregular" para indicar un polipropileno sólido, esen-



cialmente cristalino que se denomina a veces polipropileno isotáctico; se emplea la expresión "polipropileno amorfo" para indicar un polímero sólido esencialmente amorfo, de propileno, denominado a veces polipropileno atáctico; y la expresión "polímeros de propileno" incluye todos los polímeros derivados de propileno, ya sean esencialmente amorfos o esencialmente cristalinos, incluyendo copolímeros de propileno con uno o más otros monómeros. Se emplea aquí el término "polietileno" en el sentido normal para indicar un polímero sólido de etileno, incluyendo los tipos de polietileno tanto de alta como de baja densidad.

De acuerdo con la presente invención, un artículo que comprende una base de metal y una capa de poliolefina cristalina dispuesta sobre la superficie del metal, se caracteriza por el hecho de que se provee una capa de polímero de propileno, modificado con anhídrido maleico, entre el metal y la poliolefina, como capa unificadora o de unión.

Se puede producir los artículos de la presente invención mediante un método que comprende aplicar primeramente una capa de un polímero de propileno, modificado con anhídrido maleico a la superficie de la base de metal, y luego aplicar la capa de poliolefina sobre el polímero de propileno modificado.

El polipropileno estereorregular tiene cualidades particularmente notables para un recubrimiento superficial, excepto la capacidad de adherirse al metal es insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos por debajo de aproximadamente 79,4°C, es relativamente inerte, resistente a los ácidos y álcalis débiles y fuertes, tenaz y



económico, y su modificación con anhídrido maléico, de acuerdo con la presente invención desmejora solo levemente estas cualidades. La clase preferida de artículos de acuerdo con la presente invención aprovecha estas cualidades deseables del polipropileno estereorregular; comprenden una base de metal con la capa subyacente o primera mano de un polímero de propileno modificado con anhídrido maléico y un recubrimiento superior de polipropileno estereorregular. El metal de base es de preferencia hoja de aluminio.

Los polímeros de propileno modificados con anhídrido maléico son materiales poliméricos bien conocidos, que contienen por lo general aproximadamente 0,05 a 5,0% de anhídrido maléico. La proporción del contenido de anhídrido maléico no es crítica; sin embargo, los materiales comprendidos dentro de esta gama normal de composición son deseables para el uso en la presente invención y el material utilizado contiene de preferencia aproximadamente 0,5 a 4,0% de anhídrido maléico (las proporciones indicadas en esta descripción y en las reivindicaciones, son por peso). Se puede preparar estos materiales poliméricos modificados, haciendo reaccionar anhídrido maléico, con cualquier polímero sólido de propileno que contiene centros o lugares activos que son capaces de anclar sobre ellos el anhídrido maléico. Los centros activos, en los cuales se producirá el anclaje, pueden ser inducidos fácilmente sobre los polímeros de propileno en maneras ya conocidas, por ejemplo, sometiendo el polímero a la acción de radiaciones ionizantes de alta energía tales como rayos  $\gamma$ , rayos X, o electrones de alta velocidad; poniendo en contacto el polímero, ya sea como sólido o como una solución en un solvente, con un material productor de radicales



libres tal como peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilau-  
rilo, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo; o sim-  
plemente moliendo el polímero en presencia de aire. De  
preferencia, se prepara los polímeros de propileno modificado  
5 haciendo reaccionar anhídrido maléico con una solución de poli-  
propileno amorfo en un solvente orgánico que contiene un ma-  
terial productor de radicales libres, estando descrito un  
método de esta clase en la patente belga Nº 607.269. El  
polímero de propileno preferido, a partir del cual se produce  
10 los polímeros modificados con anhídrido maléico, para el uso  
en la presente invención, es polipropileno amorfo y copolí-  
meros amorfos de propileno con etileno, o con etileno y uno  
o más otros hidrocarburos no saturados. Estos polímeros y  
copolímeros amorfos tienen convenientemente una viscosidad  
15 específica reducida, según se la mide en decaídronaftaleno  
a 135°C, de 0,5 a 5.

El procedimiento de unificación de la presente  
invención puede llevarse a cabo mediante una técnica ya sea  
de laminación o de recubrimiento, o mediante una combinación  
20 de estas técnicas. Por ejemplo, es posible preparar un  
laminado a partir de chapas u hojas de metal, polímero de  
propileno modificado con anhídrido maléico, y poliolefina,  
y consolidar el laminado bajo calor y presión. Se puede  
aplicar también el polímero de propileno modificado con anhí-  
25 drido maléico al metal por medio de una técnica de recubri-  
miento y unificar la poliolefina al metal así provisto de  
primera mano, por medio de laminación; o se puede también  
aplicar al mismo tiempo el polímero de propileno modificado  
con anhídrido maléico y la poliolefina por medio de una téc-  
30 nica de recubrimiento. Las técnicas apropiadas de recubri-



miento incluyen la aplicación bajo la forma de una solución o dispersión fundida caliente, como así también técnicas tales como rociado con llama, rociado electrostático, atomización sin aire, y aplicación con lecho fluidificado. El método preferido para aplicar el polímero de propileno modificado con anhídrido maléico es mediante recubrimiento en solución utilizando un solvente tal como un hidrocarburo alifático, hidrocarburo aromático o hidrocarburo clorado tal como heptano, decano, clorobenceno, xileno, cumeno y lo similar. La aplicación en solución es particularmente conveniente cuando se obtiene el polímero de propileno modificado con anhídrido maléico a partir de polipropileno amorfo o un copolímero de etileno-propileno amorfo puesto que estos polímeros amorfos modificados son solubles en una variedad de solventes a la temperatura ambiente, mientras que un polímero de propileno cristalino modificado con anhídrido maléico es soluble solamente a temperatura elevada y por lo tanto requiere aplicación a partir de una solución caliente.

Es una particularidad notable de la presente invención que el polímero de propileno modificado con anhídrido maléico es eficaz en capas muy delgadas; resulta satisfactorio en la mayoría de los casos un espesor tan reducido como 0,00254 mm, aunque se puede aplicar el polímero en espesores substancialmente mayores sin alterar por ello su eficacia.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar el procedimiento de unificación de poliolefinas a metal de acuerdo con la presente invención. Todas las partes y porcentajes son por peso, a menos que se indique



lo contrario. El polipropileno estereorregular utilizado en los ejemplos, ya sea para modificación con anhídrido maléico o no modificado, tiene un punto de fusión birrefringente de aproximadamente  $168^{\circ}\text{C}$ , una viscosidad específica reducida (VER) de 2 (viscosidad específica dividida por la concentración de una solución al 0,1% por peso por volumen de polímero en decahidronaftaleno a  $135^{\circ}\text{C}$ ) y que contiene, como estabilizadores, 0,25% de dilauriltiodipropionato (que en lo que sigue se denominará LTDP) y 0,5% del producto de reacción de 1 mol de crotonaldehído y 3 moles de 3-metil-6-ter-butilfenol (que en lo que sigue se denominará EC-C-RP), por peso del polímero.

#### EJEMPLO I

Se prepara polipropileno estereorregular modificado con anhídrido maléico, calentando bajo nitrógeno una solución de 100 partes de polipropileno estereorregular, 5 partes de anhídrido maléico y 1 parte de peróxido de benzoylo en 1000 partes de clorobenceno a  $112-120^{\circ}\text{C}$  durante  $1/2$  hr, sometiendo la mezcla a reflujo durante  $1/2$  a 1 hr, enfriando, y separando entonces el polímero precipitado, que se comprueba que contiene 0,3% de anhídrido maléico en base al peso del polímero de partida. Se calienta a  $130^{\circ}\text{C}$  una solución al 15% del polímero modificado en la manera descrita más arriba, en una mezcla de hidrocarburos livianos que tienen punto de ebullición comprendido en la gama del querosene ( $150$  a  $280^{\circ}\text{C}$ ), y se aplica la solución a paneles de ensayo de 10,2 a 15,2 cm. de acero de calibre 18 tratado con fosfato, sumergiendo los paneles en la solución a una temperatura de 120 a



135°C. Se seca entonces los paneles al aire durante 2 a 3 min. a la temperatura ambiente, se los hornea a 205°C durante 5 min., y se los enfría rápidamente en agua a 20-30°C para proveer una primera mano de un espesor de 0,00508 a 0,00762 mm.

Se aplica luego a la superficie del panel, así provista de primera mano, un recubrimiento superior de polipropileno mediante rociado de una dispersión de 100 partes de partículas de polipropileno estereorregular que tienen un diámetro término medio de 30 a 50 micrones, en 300 partes de xileno, sobre el substrato en una cantidad apropiada para proveer un recubrimiento superior de un espesor de 0,0254 a 0,0381 mm., secando al aire durante 15 a 20 min. a la temperatura ambiente para separar el xileno, horneando a 205°C durante 5 min., y luego enfriando bruscamente en agua a 20-30°C.

Se evalúa la adhesión de los recubrimientos a los paneles de ensayo, rayando transversalmente un área de 6,45 cm. de la superficie de un panel, así recubierto, mediante cortes practicados con una hojita de afeitar distanciados entre sí 1,59 mm. y a ángulos rectos entre sí, aplicando una tira de cinta de "celofán" transparente convencional, sensible a la presión, sobre el área transversalmente rayada con suficiente presión para asegurar una adhesión completa, tirando bruscamente la cinta de la superficie, y observando qué parte del recubrimiento, si es que se produce, queda desprendida por la cinta. En este ensayo se asigna una clasificación de "excelente" cuando no se desprende recubrimiento del panel; una clasificación de "bueno" cuando se desprende menos del 25% del recubri-



miento; una clasificación de "regular" cuando se desprende 25 a 50% del recubrimiento; una clasificación de "pobre" cuando se desprende 50 a 75% del recubrimiento; y una clasificación de "muy pobre" si se desprende del panel más de 75% del recubrimiento. En el ensayo de adhesión, le corresponde al recubrimiento una clasificación de "excelente". Con la finalidad de demostrar la eficacia del método de la presente invención, se lleva a cabo un ensayo testigo de acuerdo con el procedimiento de este ejemplo, con la excepción de que se modifica el método por la omisión de la primera mano de polipropileno modificado con anhídrido maléico. Se puede separar fácilmente el recubrimiento resultante, con respecto al metal, por medio de la cinta de celofán, de manera que se clasifica la adhesión como "muy pobre".

15

EJEMPLO II

Se repite el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que no se emplea capa superior sobre la primera mano. Se clasifica como "excelente" la adhesión del recubrimiento, de acuerdo con el ensayo descrito más arriba.

20

EJEMPLOS III a V

Se repite el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que se substituye los paneles de acero "bonderizado" por paneles de ensayo de acero laminado en frío, acero galvanizado y aluminio. De acuerdo con el ensayo descrito más arriba, se clasifica como "excelente" la adhesión de los recubrimientos a cada uno de los paneles de ensayo.

25

EJEMPLO VI

Se evalúa la conservación de la adhesión de

30



los paneles de ensayo recubiertos del Ejemplo I, bajo una  
variedad de condiciones, sumergiendo los paneles recubier-  
tos en los siguientes medios durante períodos especifica-  
dos de tiempo, y observando luego visualmente la magnitud  
5 de la decoloración y la pérdida de adhesión en el área  
adyacente a marcas rayadas o imperfecciones de la pelícu-  
la:

- 10           Ensayo de humedad: 3 semanas (TTP-141b-620,1,  
              1949)
- Niebla salina: 2 semanas (ASTM B-117-61)
- Agua hirviente: 6 hr.
- Detergente caliente: 1 semana (1% Tide, apro-  
              ximadamente 71°C)
- Solventes químicos: 1 semana:
- 15           Tolueno;
- Esencias minerales;
- Metil etil cetona;
- Acetato de butilo.

20           En todos los ensayos descriptos más arriba,  
los recubrimientos conservan su aspecto y su adhesión.

          Se evalúa también los paneles de ensayo, así  
recubiertos, doblándolos sobre un mandril cónico de acuer-  
do con el procedimiento de ensayo ASTM D522. Después del  
doblado, no se puede todavía desprender el recubrimiento  
25 del panel, y no hay evidencia fisuras pasantes en el recu-  
brimiento, tanto bajo observación visual como usando el  
ensayo de chispa de 2 kV.

#### EJEMPLO VII

30           Se prepara polipropileno amorfo modificado con



anhídrido maleico, calentando bajo nitrógeno una solución de 90 partes de polipropileno amorfo que tiene una VER de 2,5, 9 partes de anhídrido maléico y 1,8 partes de perbenzoato de t-butilo (que se agrega por gotas a través de un período de 15 min.) en 1.000 partes de clorobenceno a 120°C durante 2 a 2 1/2 hr., sometiendo la mezcla a reflujo durante 3 1/2 hr., enfriando, precipitando el polímero mediante acetona, y separando luego el polímero así precipitado, que se comprueba que contiene aproximadamente 0,7% de anhídrido maléico y que tiene una VER de 0,8. Se prepara una solución al 5% del polímero modificado descrito más arriba, en xilobenceno (50:50 por volumen), disolviendo el polímero, 0,25% de LTDP y 0,5% de BC-C-RP, por peso del polímero, en benceno, y agregando entonces un volumen equivalente de xileno. Se rocía luego esta solución sobre paneles de ensayo de acero "oxidizado" calibre 18, de 10,2 X 15,2 cm., a la temperatura ambiente, y se seca entonces al aire los paneles durante la noche de manera de proveer una primera mano de un espesor de 0,00254 mm.

Se aplica entonces, sobre la superficie del panel provista de la primera mano, una capa superior de polipropileno estereorregular, de acuerdo con el método del Ejemplo I, obteniéndose un recubrimiento superior de un espesor de 0,0229 mm. La adhesión del recubrimiento al panel resulta "excelente" cuando se la ensaya de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I.

#### EJEMPLO VIII

Se repite el procedimiento del Ejemplo VII,



con la excepción de que se substituye el polipropileno amorfo por un terpolímero amorfo que tiene una VER de 2,3 y que contiene, por ciento por peso, 61,2% de propileno, 9,1% de dicitlopentadieno, y 29,7% de etileno. Con paneles de acero, provistos de una primera mano del terpolímero modificado que contiene aproximadamente 0,8% de anhídrido maleico y una capa superior de polipropileno estereorregular, se obtiene recubrimientos que poseen excelente adhesión cuando se los ensaya de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I.

EJEMPLOS IX a XIII

Se aplica una primera mano a diversos substratos, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I, usando una solución al 3% de polipropileno estereorregular modificado con anhídrido maléico, que contiene 0,25% de LTDP y 0,5% de BC-C-CP, por peso del polímero, teniendo una VER de 1,9, y que contiene 0,4% de anhídrido maléico en base al peso del material de partida. Se usa entonces los substratos provisto de la primera mano (espesor de la primera mano 0,00254 mm), para formar laminados por moldeo bajo compresión, estando dispuesto cada substrato entre dos hojas de película de polipropileno estereorregular en una prensa Elmes a 205°C durante 3 a 10 min., separando el laminado de la prensa, y enfriándolo bruscamente en agua fría. En estos ejemplos se emplea los siguientes substratos y espesores de película:

Ejemplo Nº	Substrato	Espesor de la película en mm
IX	Panel de acero calibre 18 tratado con (0,686 mm)	0,330-0,381

2002



X	Placa litográfica de aluminio (0,305 mm)	0,330-0,381
XI	Hoja de aluminio (0,0254 mm)	0,0229
XII	Hoja de aluminio (0,102 mm)	0,102
XIII	Panel de aluminio (pretratado al fos-	
5	fato-cromato) (0,635 mm)	0,330-0,381

Se evalúa los laminados de estos ejemplos en la manera descrita en los Ejemplos I y VI, manifestando excelente adhesión de la película al sustrato en el ensayo de rayado cruzado y conservando su aspecto y adhesión iniciales cuando se los evalúa en los medios ambientes acuosos y químicos del Ejemplo VI. Además, no hay evidencia de desprendimiento o fisuras pasantes cuando se dobla los laminados en el ensayo sobre mandril cónico.

10

Se ha ilustrado la presente invención tal como se la aplica a la unificación de polipropileno estereorregular al metal. Sin embargo, es igualmente aplicable a otras poliolefinas cristalinas tales como polietileno y copolímeros cristalinos de etileno y propileno, ya sea entre sí o con otra l-olefina tal como buteno-1 y lo similar. La poliolefina puede contener también otros ingredientes comúnmente utilizados en composiciones de recubrimiento para metal, incluyendo a título de ejemplo pigmentos, tinturas, plastificantes, resinas reactivas y lo similar, siempre que no perjudiquen o desmejoren la adherencia del recubrimiento al sustrato.

15

20

25

Se puede aplicar el procedimiento de la presente invención a cualquier superficie metálica, pero resulta particularmente satisfactorio cuando se le aplica a superficies de acero, aluminio, cobre, hojalata y lo similar. Para lograr una mejor adhesión, se deberá limpiar la su-

30



5 perficie metálica y, si así fuera conveniente, sopletearla  
con arena o modificarla de otra manera mediante cualquiera  
de los pretratamientos comunes que se utilizan para pre-  
parar superficies metálicas para recibir recubrimientos  
tales como tratamientos al fosfato o cromato. Además, el  
metal puede encontrarse bajo la forma de hoja o también  
de objeto rígido.

10 Esta solicitud que corresponde a las presentadas  
en los Estados Unidos de América el día 29 de agosto de  
1963, bajo el nº 305.501 y el día 10 de junio de 1964,  
bajo el nº 374.186, se acoge a los beneficios del artí-  
culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

15 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  
siguientes:

20 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de  
artículos que comprenden una base de metal y una capa  
de poliolefina cristalina aplicada sobre la superficie  
del metal, caracterizadas por el hecho de que se provee  
como capa unificadora una capa de un polímero de propile-  
no modificado con anhídrido maléico entre el metal y la  
25 poliolefina.

2. Mejoras de acuerdo con la reivindicación  
1, caracterizadas por el hecho de que la poliolefina es  
polipropileno estereorregular.

30 3. Mejoras de acuerdo con la reivindicación



1, caracterizadas por el hecho de que la poliolefina es polietileno.

5 4. Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizadas por el hecho de que la base de metal es hoja de aluminio.

5 5. Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizadas por el hecho de que el polímero de propileno modificado con anhídrido maléico contiene 0,5 a 5% por peso de anhídrido maléico combinado.

10 6. Un método para aplicar una capa de poliolefina cristalina a la superficie de una base de metal, caracterizado por aplicar primeramente a la superficie de la base de metal una capa unificadora de un polímero de propileno modificado con anhídrido maléico, y aplicar  
15 entonces la capa de poliolefina al polímero de propileno modificado.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que la poliolefina es polipropileno estereorregular.

20 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que la poliolefina es polietileno.

25 9. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 6, 7 ú 8, caracterizado por el hecho de que la base de metal es hoja de aluminio.

10. Mejoras introducidas en la fabricación



de artículos que comprenden una base de metal y una capa de poliolefina cristalina aplicada sobre la superficie del metal.

5

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

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

Madrid, 29 DIC. 1964

P.A.

Alberio de Elzaburu  
Por Poder

f.b.

303543