

351725

16



memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO	PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	METAL CONTAINERS LIMITED - sociedad inglesa -
RESIDENCIA Y DOMICILIO	London S.W. 1 (Inglaterra) 17 Waterloo Place, Pall Mall
<input type="checkbox"/> OBJETO	" MEJORAS EN LA FABRICACION DE ARTICULOS DE METAL FERROSO TENIENDO POR LO MENOS UNA SUPERFICIE REVESTIDA CON UN POLIETILENO AGLUTINADO "
INVENTORES:	D. Keith Bright, D. Ralph Kay, y D. Richard Alfred Westfield Pateman; todos de nacionalidad inglesa.

16 MAR 1961



- 1.-

1

El presente invento se refiere a mejoras en la fabricación de artículos de metal ferroso teniendo por lo menos una superficie revestida por un polietileno aglutinado. Por el término de aglutinación se entiende aquí un tratamiento de calor dando por resultado la fusión de polietileno bien sea en partículas o en una película en un substrato y formando una capa continua libre de poros, dando por resultado una alta resistencia de ligadura. El polietileno, como se fabrica para uso comercial, frecuentemente no puede adherirse a superficies de metal ferroso por aglutinación. Por consiguiente se ha hecho gran número de intentos para adherir polietileno a superficies de metal ferroso.

5

10

15

20

Así se conoce por la Patente Británica 859.728 que puede fijarse polietileno al acero por medio de una composición adhesiva comprendiendo un poli-isobutileno, una amina terciaria, un glicol de polietileno y un producto de condensación de un grupo hidroxí conteniendo poliéster y un poli-isocianato orgánico. El polietileno, que deba ser fijado a otro material, deberá hacerse receptivo a impresión por medio de uno de los métodos conocidos, por ejemplo, un así llamado tratamiento de Corona o un tratamiento de ácido crómico.

25

30

En la Patente Británica 887.875 se describe un método para ligar una resina poliolefínica a un metal revisitando la superficie del metal y la superficie de aquella película de resina con una mezcla fraguable de polímero, comprendiendo un peróxido de carbono y un polímero aceitoso o copolímero de una diolefina conjugada de C_4 a C_6 .



1 La Patente Canadiense 575.652 describe un método
para fijar polietileno a una superficie de metal formando
un delgado revestimiento de polietileno sobre la superficie
5 del metal, oxidando el delgado revestimiento de polietileno
cociéndole por encima de su punto de fusión y ligando el
cuerpo principal del polietileno al delgado revestimiento
de polietileno oxidado por calentamiento. El delgado reves-
timiento de polietileno puede contener un catalizador de
10 oxidación. Uno de los catalizadores adecuados mencionados
en dicha patente es naftenato de cobalto.

Finalmente, en la solicitud de Patente de Holanda
249.729 se describe un procedimiento para fijar un revesti-
miento protector de polietileno a metal, madera u hormigón
15 aplicando primeramente un revestimiento de goma y en segun-
do lugar un revestimiento de polietileno. El polietileno
se fija preferentemente sobre la capa intermedia de goma por
medio de un peróxido semejante al dicumilperóxido.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que es
20 muy buena la adherencia de un polietileno aglutinado, estan-
do sustancialmente libre de compuestos que eviten la oxida-
ción o que contiene una sustancia fomentadora de oxidación
en una proporción por lo menos suficiente para compensar,
en la cara intermedia de polietileno con acero, la activi-
25 dad de los compuestos que evitan oxidación, a superficies
de metal ferroso. Dicha adherencia mejorada de polietileno
a una superficie de metal ferroso puede obtenerse eliminan-
do compuestos que impidan la oxidación que estén presentes
en el polietileno o añadiendo una sustancia fomentadora de

16 MAR 1960



- 3.-

1

la oxidación para compensar los compuestos evitadores de oxidación o reductores de oxidación y aplicando subsiguientemente una capa de polietileno por aglutinación.

5

Si se desea, puede aplicarse sobre la superficie de metal, antes de que se aplique la capa de polietileno, una capa intermedia, teniendo un grosor que no exceda de 100 micras, por ejemplo, un revestimiento de un compuesto resinoso termo-fraguable, tal como una laca epoxi fenólica, una laca fenólica o una laca de poliuretano. Al usar tal

10

capa intermedia se mejora especialmente la resistencia de enlace húmedo. Dichos revestimientos pueden aplicarse de la manera usual, rociando, vertiendo o por inmersión.

15

La capa intermedia también puede consistir en una sustancia promotora de oxidación, cuyos ejemplos son compuestos metálicos promotores de oxidación, secadores de pintura de compuesto metálico orgánico, como naftenato de hierro y peróxidos. El compuesto metálico, promotor de oxidación o pintura secadora de compuesto metálico orgánico puede incorporarse también en la primera capa intermedia, de la que se exuda, de modo que se concentra sobre la superficie de la capa intermedia. Ejemplos de secadores de pintura de compuesto orgánico metálico, que pueden incorporarse en la primera capa intermedia son octoato de hierro y octoato de cobalto. Los secantes se aplican convenientemente desde una solución.

20

25

30

También es posible aplicar un peróxido como capa intermedia. Un ejemplo de un peróxido, que puede usarse, es di-cumil-peróxido. Los peróxidos pueden ser aplicados



1 como un polvo que es fundido subsiguientemente. Si se usa
una película muy delgada de una resina que reaccione con
la superficie de metal ferroso, como única capa intermedia
5 entre el metal ferroso y el polietileno, se prefiere usar
una resina fenólica como resina reactiva. Otra posibilidad
es incorporar el di (ter.butilperoxi) hexano o una diferen-
te sustancia promotora de oxidación de la capa superior.

10 Resultó que la resistencia química de polietile-
no ligado al acero es mejor según aumenta el grosor de la
película de laca, pero que la resistencia de enlace de po-
lietileno al acero disminuye cuando el grosor de la pelícu-
la de laca aumenta. Sin embargo, si la superficie de la
laca se lava con una solución de 1 por ciento de naftenato
15 de hierro en acetona antes de aplicarse el polietileno, se
mejora la adherencia. Si se incorpora dentro de la laca,
naftenato de hierro, el aumento de la adherencia es sólo
muy ligero.

20 Se obtienen mejores resultados si en lugar de naf-
tenato de hierro, se incorpora, por ejemplo, octoato de co-
balto en las lacas fenólicas epoxi, que se aplican preferen-
temente en un grosor de 10 a 25 micras sobre el metal. Sor-
prendentemente resulta que el octoato de cobalto exuda des-
de la laca y forma una capa muy delgada sobre la laca, que
25 contribuye a una considerable mejora de la adherencia del
polietileno.

En los siguientes ejemplos, los ejemplos I y X
muestran que la presencia de antioxidantes puede ser compen-
sada por revestimiento con un peróxido. Los ejemplos II,
30

16 MAR 1961



- 5.-

1

VI, XI y XII muestran la mejorada adherencia en húmedo obtenida cuando se reviste sobre el acero una delgada capa fenólica o epoxi-fenólica. Los ejemplos III, VII, XIII y XIV muestran que puede obtenerse buena adherencia para una capa de laca gruesa, bien sea lavando la superficie con una sal de hierro o teniendo en la laca una sal de hierro específica. El Ejemplo IV ha sido realizado según la patente canadiense 575.652. El Ejemplo V muestra que la adherencia en húmedo al acero de un polietileno, comercialmente disponible, sin tratar, es pobre.

5

10

15

Los ejemplos VIII y IX muestran que una reducción parcial de la concentración de antioxidante no es suficiente para mejorar la adherencia en húmedo del polietileno al acero.

El ejemplo XV muestra que la adherencia del polietileno al acero puede mejorarse también aplicando una resina fenólica fraguable al calor a una película de polietileno antes de que se aplique al acero.

20

Ejemplo I

El polietileno usado se obtuvo directamente de los proveedores. Para eliminar antioxidante, el polietileno se disolvió en tetralina caliente y subsiguientemente se precipitó añadiendo butanol y etanol.

25

El acero usado fue acero dulce ordinario 20 BG. Antes del uso, se desengrasó en vapor de tricloretileno, se sumergió en ácido 5N clorhídrico durante 30 segundos y después se enjugó en agua desmineralizada mientras se frotaba con guata de algodón para eliminar tizón suelto. Un lavado

30

16 MAR 1966



- 6.-

1 final en alcohol metílico y desecación en una corriente de
aire caliente se agregó.

5 El panel de acero se calentó a 200°C durante 10
minutos. 1/4 g. de dicumilperóxido por 150 cm² de superfi-
cie de acero se aplicó sobre la superficie caliente. El
dicumilperóxido se funde muy rápidamente y se esparce sobre
la superficie. Este procedimiento, que requiere sólo pocos
10 segundos, se acelera usando un cepillo suave. La muestra
se mantiene después horizontalmente y se aplica polvo de
polietileno a su superficie a una profundidad de 1 cm.
Después de 1 minuto se separa golpeando ligeramente el ex-
ceso de polvo y el panel se aglutina a 200°C durante 10 mi-
nutos. La segunda y tercera capas de polietileno se apli-
15 caron de la misma manera con aglutinación en las mismas con-
diciones. Después de enfriar, el panel se sumergió en agua
a 90°C durante una hora, se dejó enfriar a temperatura am-
biente y después se probó la adherencia por pelado. La re-
sistencia al pelado, determinada según A.S.T.M.D903-49 fué
20 de 4 kg/cm de amplitud.

Ejemplo II

El polietileno y acero 18 BG se trataron previa-
mente como en el Ejemplo I.

25 El panel de acero desengrasado se sumergió en una
solución de 1% de peso de una laca fenólica. Después de
calentar a 230°C en un horno, el panel se sacó y revistió
con polietileno en polvo teniendo un índice de flujo de fu-
sión de 20 a 190°C. El panel revestido con polietileno se
calentó durante 10 minutos a 230°C y después se enfrió.

50

16 MAR



- 7.-

1

=

Después de enfriar, el panel se sumergió en agua a 90°C durante 1 hora, se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se probó la adherencia pelando. La resistencia al pelado fué de 2,2 kg/cm de amplitud. (A.S.T.M. D 903-).

5

Ejemplo III.

El polietileno y acero (18 BG) se trataron previamente como en el Ejemplo I.

10

El panel de acero desengrasado se revistió con una laca epoxifenólica conteniendo 2% por peso de octoato de hierro. El revestimiento se almacenó a 230°C durante 10 minutos y después se revistió con un polietileno pulverizado teniendo un índice de flujo de fusión de 2 a 190°C. Después de aglutinación durante otros 15 minutos a 230°C, de refrigeración, inmersión en agua a 90°C durante 1 hora y refrigeración a temperatura ambiente, la adherencia se comprobó por pelado. La adherencia fué tan buena que el polietileno se rompió al pelarse. (A.S.T.M. D 903-49).

15

Ejemplo IV

20

Un panel de 6 x 4 pulgadas de acero se desengrasó en vapor de tricloroetileno y se secó. El panel se sumergió después en una solución caliente de 1,5 g de polietileno, teniendo una viscosidad de fusión de 3000 poises a 190°C, en 80 g. de xileno, se mantuvo en el aire durante 3 minutos (pero no se secó completamente) y se coció en un horno a 250°C durante 15 minutos. Los paneles se extrajeron después del horno y se cubrieron con polietileno en polvo teniendo un índice de flujo de fusión de 20. Después de de-

25

30

16 MAR.



1 jar reposar durante 3 minutos, el exceso de polvo se separó
y el panel revestido con polietileno se introducía de nuevo
en el horno durante 10 minutos a 230°C. Después de enfriar,
5 el panel se sumergió en agua de 90°C durante 1 hora, se de-
jó enfriar a temperatura ambiente y después se comprobó la
adherencia por pelado. La resistencia al pelado fué de 1,3
kg/cm de amplitud.

Ejemplo V

10 Un panel de acero dulce 20 B.G. se desengrasó y
calentó a 180°C. Se aplicó Alkathene WJG47 pulverizado
(un M.F.I. 2 polietileno procedente de la I.C.I.) y después
de tres minutos se quitó el exceso de polvo. El revesti-
miento se derritió después en el horno a 180°C durante otros
15 20 minutos. Después de enfriar se examinó la adherencia
del polietileno al acero por la prueba de pelado.

El panel se sumergió en agua a 90°C durante una
hora y después de enfriar se examinó la adherencia. La
adherencia fué pobre.

Ejemplo VI.

20 Un panel de calibre 20 de acero dulce se desengra-
só y sumergió en una solución de 1% de una laca fenólica
fraguable al calor. Después de calentar a 180°C el panel
se revistió de nuevo con Alkathene WJG47 como se ha descri-
25 to en el Ejemplo V. Se encontró que la adherencia, tanto
en seco, como después de inmersión en agua a 90°C durante
una hora, fué excelente en ambos casos, siendo mayor que la
resistencia cohesiva de polietileno.



1

Ejemplo VII

Un panel de acero dulce calibre 20 se desengrasó y roció con un revestimiento de laca de poliuretano F 663-2007 procedente de I.C. conteniendo 2% de octoato de hierro. El revestimiento se introdujo en una estufa durante 20 minutos a 210°C. Se aplicó Alathon 20 en polvo después de quitar el exceso de polvo, el revestimiento se mantuvo en la estufa durante 20 minutos a 210°C. Después de enfriar se encontró que la adherencia del polietileno a la laca fué excelente excediendo de la fuerza cohesiva del polietileno.

10

Ejemplo VIII

Un panel de acero dulce 20 B.G. se desengrasó en vapor de tricloretileno y se calentó a 180°C. Se aplicó un polietileno en polvo de MFI 2 y conteniendo 150 ppm de anti-oxidante Santonox R, y después de 3 minutos se quitó el exceso de polvo. El revestimiento se fundió después en un horno a 180°C durante otros 12 minutos. Después de enfriar, se examinó la adherencia del polietileno al acero usando un ensayo de pelado. Se encontró que la adherencia era muy baja, menos de 0,5 kg/cm. de amplitud.

15

20

Ejemplo IX

Después se preparó un revestimiento similar usando el mismo polietileno, pero con la concentración de antioxidante reducida a 15 ppm. La adherencia se midió de nuevo usando un ensayo de pelado y se encontró que era mayor que la resistencia cohesiva del polietileno. Un panel similar se sumergió en agua a 90°C y después de enfriar se examinó

25

30



1 de nuevo la adherencia, ésta de nuevo fué muy baja, alrededor de 0,2 kg/cm de amplitud.

Ejemplo X

5 Un polietileno de MPI 2 y densidad 0,918 y conteniendo 150 ppm de Santonox, como se describió en el Ejemplo VIII se aglutinó sobre una chapa de acero dulce que había sido rociada con una solución al 5% de dicumil-peróxido en tolueno. La adherencia del polietileno al acero se midió por resistencia al pelado y se encontró siendo de 3,5 kg/cm
10 de amplitud. Sin embargo, la adherencia después de inmersión en agua a 90°C, como se describió en el Ejemplo IX, se encontró que era solamente de 0,4 kg/cm de amplitud.

Ejemplo XI

15 Un panel de acero dulce del calibre 20 se desengrasó en vapor de tri-clor-etileno y se sumergió en una solución de 1% de una resina fenólica fraguable al calor. Después de calentar a 200°C el panel se revistió en el polietileno libre de antioxidante, como se ha descrito en el Ejemplo IX y se calentó en un horno a 200°C durante 10 minutos.
20 Se encontró que la adherencia tanto en seco, como después de inmersión en agua a 90°C durante una hora, fué excelente, siendo mayor que la fuerza cohesiva del polietileno.

Ejemplo XII

25 El panel de acero dulce, después de desengrasar en vapor de triclor-etileno, se roció con un revestimiento de 0,5 milésimas de pulgada de una laca epoxi-fenólica del tipo que se usa comunmente para el revestimiento interior de
30



1

recipientes de acero para transportes. El mismo se calentó a 230°C durante 10 minutos, cuando se aplicó un polietileno conteniendo poco o ningún antioxidante, como se describió en el Ejemplo IX. Este se calentó posteriormente durante otros 10 minutos a 230°C durante 8 minutos. Después de enfriar, la adherencia del polietileno a la superficie de la laca se encontró que era tan baja que no era medible.

5

Ejemplo XIII

10

Se repitió el Ejemplo XII con la adición de 5% de "Siccato" de hierro a la laca epoxi-fenólica. La adherencia, tanto en seco, como después de inmersión en agua, como se describió anteriormente, fué mayor que la fuerza cohesiva del polietileno.

15

Ejemplo XIV.

20

Un panel de acero dulce se desengrasó como se ha descrito anteriormente y roció con revestimiento de 1,0 milésimas de pulgada de una laca de poliuretano fraguable al calor. El revestimiento se calentó a 210°C durante 20 minutos y después se dejó enfriar. Este revestimiento se roció después con una solución al 10% de naftenato de hierro en tolueno y se volvió a calentar a 210°C. Un polietileno de MFI 7 y conteniendo 30 ppm de antioxidante Santonox, se aplicó después. La adherencia del polietileno a la laca de poliuretano se encontró que era mayor que 3,5 kg/cm. de amplitud, tanto en seco, como después de inmersión en agua, como se ha descrito anteriormente.

25

Ejemplo XV

Los ensayos del Ejemplo XI se repitieron, pero

30

76 MA



1 en lugar de aplicar la solución al 1% de la resina fenólica
 fraguable al calor, a la superficie de acero, esta solución
 al 1% se aplicó a la película de polietileno por vertido y
 desagüe seguido de desecación. Después de aplicación al
 5 acero, como en el Ejemplo XI se encontró que la adherencia
 fué mayor que la fuerza cohesiva del polietileno.

N O T A . -
 = = = = =

10 La presente patente de invención, comprende las
 siguientes reivindicaciones:

15 1.- Mejoras en la fabricación de artículos de me-
 tal ferroso, caracterizadas porque por lo menos una super-
 ficie es revestida con un polietileno aglutinado estando
 sustancialmente libre de compuestos que evitan oxidación o
 que contiene una sustancia promotora de oxidación en una
 proporción por lo menos suficiente para compensar en la ca-
 ra intermedia entre polietileno y acero, la actividad de
 los compuestos presentes, que evitan oxidación.

20 2.- Mejoras, según la reivindicación anterior,
 caracterizadas porque por lo menos una superficie es reves-
 tida con una capa intermedia y un polietileno aglutinado
 estando sustancialmente libre de compuestos que evitan oxi-
 dación o que contienen una sustancia promotora de oxidación
 25 en una proporción por lo menos suficiente para compensar en
 la cara intermedia entre polietileno y acero, la actividad
 de los compuestos presentes que evitan oxidación.

30 3.- Mejoras, según las reivindicaciones anterior-



4.6 MAR

1 res, caracterizadas porque por lo menos una superficie es
revestida con un compuesto metálico promotor de oxidación
como una capa intermedia y un polietileno aglutinado que
5 está sustancialmente libre de compuestos que evitan la oxi-
dación o que contiene una sustancia promotora de oxidación
en una proporción por lo menos suficiente para compensar
en la cara intermedia entre el polietileno y el acero, la
actividad de los compuestos presentes, que evitan la oxida-
ción.

10 4.- Mejoras, según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizadas porque por lo menos una superficie re-
vestida con un secante de pintura de compuesto orgánico de
metal como capa intermedia, y un polietileno aglutinado que
está sustancialmente libre de compuestos, que evitan oxida-
15 ción, o que contiene una sustancia promotora de oxidación
en una proporción por lo menos suficiente para compensar en
la cara intermedia entre polietileno y acero, la actividad
de los compuestos presentes, que evitan la oxidación.

20 5.- Mejoras, según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizadas porque por lo menos una superficie es
revestida con naftenato de hierro como capa intermedia, y
un polietileno aglutinado que está sustancialmente libre de
compuestos, que evitan oxidación o que contiene una sustan-
cia promotora de oxidación en una proporción por lo menos
25 suficiente para compensar en la cara intermedia entre el
polietileno y el acero, la actividad de los compuestos pre-
sentes, que evitan la oxidación.

30 6.- Mejoras, según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizadas porque por lo menos una superficie es

16 MAY



- 14.-

1 revestida con una capa intermedia conteniendo un secante de
pintura de compuesto orgánico de metal y polietileno aglutin
5 ción que está sustancialmente libre de compuestos que evitan
oxidación o que contiene una sustancia promotora de oxida-
ción en proporción por lo menos suficiente para compensar
en la cara intermedia entre polietileno y acero, la activi-
dad de los compuestos presentes, que evitan oxidación.

7.- Mejoras, según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizadas porque por lo menos una superficie es
10 revestida con una delgada capa fenólica como capa interme-
dia, y un polietileno aglutinado, que está sustancialmente
libre de compuestos, que evitan oxidación o que contiene
una sustancia promotora de oxidación, en una proporción por
lo menos suficiente para compensar en la cara intermedia
15 entre polietileno y acero, la actividad de los compuestos
presentes que evitan oxidación.

8.- Mejoras, según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizadas porque por lo menos una superficie es
revestida con una laca epoxi como capa intermedia y un po-
20 lietileno aglutinado que está sustancialmente libre de com-
puestos, que evitan oxidación o que contiene una sustancia
promotora de oxidación en una proporción por lo menos sufi-
ciente para compensar en la cara intermedia entre acero y
polietileno, la actividad de los compuestos presentes, que
25 evitan oxidación.

9.- Mejoras, según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizadas porque por lo menos una superficie es
revestida con un peróxido como capa intermedia, y un polie-
tileno que está sustancialmente libre de compuestos, que
30

36



- 15.-

1 evitan oxidación o que contiene una sustancia promotora de
oxidación en una proporción por lo menos suficiente para
compensar en la cara intermedia entre el polietileno y el
acero, la actividad de los compuestos presentes, que evitan
5 oxidación.

10 10.- Mejoras según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque por lo menos una superficie es
revestida con di-cumil-peróxido como capa intermedia, y un
polietileno aglutinado que está sustancialmente libre de com-
puestos, que evitan oxidación o que contiene una sustancia
promotora de oxidación en una proporción por lo menos sufi-
ciente para compensar, en la cara intermedia entre polieti-
leno y acero, la actividad de los compuestos presentes, que
evitan oxidación.

15 11.- Mejoras en la fabricación de artículos de me-
tal ferroso teniendo por lo menos una superficie revestida
con un polietileno aglutinado.

20 Según se describe y reivindica en la presente me-
moria, la cual consta de quince hojas foliadas, escritas a
máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 MAR, 1968

CARLOS ROEB
P.P.

25

30