

353063

23



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Rheingaustrasse 190-196 - 6202

WIESBADEN-BLEBRICH - ALEMANIA.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LA
SUPERFICIE DE CUERPOS CON FORMA A BA-
SE DE POLIESTERES".

Prioridad: Patente alemana K 62 108
n.º IVc/39b del 25-4-67.

23



1 El invento se refiere a un procedimiento para modificar la superficie de cuerpos con forma a base de poliéster, mediante el tratamiento con soluciones acuosas que contienen ácidos grasos halogenados y agentes humectantes.

5 Los cuerpos con forma, por ejemplo, fibras u hojas, a base de poliésteres, poseen excelentes propiedades físicas y químicas, por ejemplo, gran estabilidad dimensional y resistencia frente a productos químicos y disolventes. Esta última propiedad, en sí deseable, tiene no obstante como consecuencia inconvenientes considerables para determinados fines de aplicación. Así, por ejemplo, resulta extraordinariamente difícil la aplicación de capas funcionales de otra naturaleza química, por ejemplo, capas de pegar por calentamiento o capas copiativas fotosensitivas, debido a que se adhieren extraordinariamente mal sobre superficies de poliéster.

15 Han sido propuestos ya toda una serie de procedimientos, destinados a mejorar la adherencia de revestimientos sobre la superficie de cuerpos con forma a base de poliésteres. A este particular se trata generalmente de un tratamiento de la superficie con soluciones de determinadas sustancias, que modifican la superficie física o químicamente. La humectación de la superficie por la solución de tratamiento en forma fácil y uniforme para ello precisa, se venía consiguiendo por lo pronto de manera óptima mediante el empleo de disolventes orgánicos. Así, por ejemplo, ha sido propuesto el tratar la superficie con una solución de un ácido graso halogenado y de una resina en un disolvente orgánico.

25 Por motivos de una manipulación sustancialmente más sencilla tecnológicamente, así como de la mejor adherencia

30

23 ABR



1 conseguible de capas hidrófilas, debiera preferirse, no obstante, un tratamiento previo con soluciones acuosas. Por
ello ha sido propuesto asimismo, hacer actuar ácido sulfúrico concentrado, eventualmente agregando agentes oxidantes,
5 y lavar seguidamente con agua la superficie tratada. El procedimiento tiene, entre otros, el inconveniente de que después del tratamiento hay que eliminar cuidadosamente el ácido sulfúrico, para lo que se requiere un complicado proceso de lavado adicional. Ha sido propuesto a su vez, el utilizar
10 soluciones acuosas de ácidos grasos halogenados, por ejemplo, ácido tricloroacético. El ácido tricloroacético remanente después del secado, puede ser eliminado de manera relativamente fácil, mediante descomposición térmica. Ahora bien, el procedimiento adolece del inconveniente de que la
15 solución acuosa no humedece uniformemente la superficie de poliéster, de modo que tampoco se puede conseguir una modificación uniforme de la superficie. Para orillar este inconveniente, se han agregado agentes humectantes a la solución de tratamiento. Ahora bien, el éxito con ello obtenido no
20 fué suficiente, debido evidentemente a que los agentes humectantes resultan ineficaces en cuanto se produce una solución concentrada de ácido graso halogenado, al evaporarse el agua. Conforme a otra proposición, se agregó a la solución de ácido graso halogenado y de agente humectante, además
25 ácido silícico de partícula fina. Esta adición provocó una modificación manifiestamente más uniforme de la superficie. Ahora bien, para determinados fines, por ejemplo, para la aplicación de capas copiativas totalmente homogéneas, en especial hidrófilas, sería deseable una mayor mejora de la
30 uniformidad y, con ello, de la adherencia. Asimismo adolece

23 APR 1954



1

este procedimiento del inconveniente de que, como consecuencia de la adición del ácido silícico distribuido de manera finísima, se menoscaba la transparencia del producto terminado, de modo que con él no pueden elaborarse materiales totalmente claros, altamente transparentes.

5

La misión del invento estribaba en modificar la superficie de cuerpos con forma a base de poliésteres de tal modo, que resulte posible la aplicación de capas totalmente homogéneas, que se adhieran de manera uniformemente fuerte, formando productos de una gran transparencia.

10

El invento parte de un procedimiento para la modificación de la superficie de cuerpos con forma a base de poliésteres, en el que los cuerpos con forma se revisten con una solución acuosa que contiene un ácido graso halogenado y un agente humectante, calentándose seguidamente.

15

El procedimiento está caracterizado por el hecho de que a la solución se le agrega además un polimerizado disuélto o disperso, que es compatible con el ácido graso halogenado.

20

Como polimerizados compatibles con el ácido graso halogenado en solución acuosa conforme al invento, deben entenderse sustancias que no proporcionen precipitaciones con el ácido. Tales precipitaciones pueden producirse por reacción del ácido con el polimerizado o, eventualmente, con el estabilizador de la dispersión, o bien por acción física, por ejemplo, por salificación. La aptitud de un polimerizado para la finalidad del invento, puede determinarse fácilmente por medio de un simple ensayo. Polimerizados solubles preferentes son las amidas del ácido poliacrílico y los alcoholes de polivinilo, y polimerizados dispersos preferentes

25

30



1 son el acetato de polivinilo y el cloruro de polivinilideno,
que pueden contener también pequeñas cantidades cuantitati-
vas de otras unidades monómeras. En general es conveniente
5 utilizar para el tratamiento previo un polimerizado soluble,
si se trata de aplicar capas hidrófilas y, a la inversa,
utilizar dispersiones de polimerizados insolubles en agua,
cuando se trata del anclaje de capas hidrófobas.

Como ácidos grasos halogenados son especialmente apro-
piados los ácidos acéticos clorados, por ejemplo, el ácido
10 tricloroacético. Naturalmente pueden emplearse también áci-
dos grasos halogenados de cadena más larga, por ejemplo, el
ácido 2,2,3-tricloropropiónico, o bien ácidos grasos que
contengan otros átomos de halógeno, por ejemplo, el ácido
trifluoroacético. La concentración del ácido graso halogena-
do en la solución de tratamiento previo, puede oscilar den-
15 tro de amplios límites; en general viene a ser de entre 5
y 20 % en peso, preferentemente de entre 5 y 10 % en peso.
La proporción en peso entre el polimerizado y el ácido gra-
so halogenado es, por lo general, de entre 1 : 1 y 1 : 20.

20 Como poliésteres cuya superficie puede ser modificada
~~conforme al~~ invento, pueden considerarse todos los produc-
tos de condensación de elevado peso molecular de ácidos car-
boxílicos polivalentes con alcoholes polivalentes, que pro-
porcionen productos cristalinos o parcialmente cristalinos
25 moldeables. Son preferidos los poliésteres del ácido teref-
tálico y del alcohol etilénico, pero también pueden ser em-
pleados en especial poliésteres mixtos de dichos monómeros
con otros ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, el ácido iso-
ftálico, y otros alcoholes bi o polivalentes, por ejemplo,
30 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, neopentilglicol, etc.



23 APR 1969

1 Sobre los cuerpos con forma a base de poliésteres tra-
tados previamente de acuerdo con el invento, se aplican de
la manera conocida capas, que se caracterizan por una adhe-
rencia excelentemente uniforme. Según la naturaleza de las
5 capas cubridoras, pueden los productos acabados ser emplea-
dos, por ejemplo, en calidad de hojas para empaquetar, ap-
tas para ser pegadas por calentamiento, o bien - después de
una sensibilización de la manera conocida - como materiales
copiativos transparentes y fotosensitivos.

10 El tratamiento previo conforme al invento de cuerpos
con forma a base de poliésteres, será explicado en los ejem-
plos siguientes a base de hojas. Ahora bien, el procedimien-
to es aplicable del mismo modo a otros cuerpos con forma,
por ejemplo, a fibras, etc.

15 Todas las indicaciones de cantidades hechas en los
ejemplos siguientes, se refieren a la cantidad de sustancia
pura contenida en la solución.

Ejemplo 1º

20 Una hoja de 50 μ de grueso de tereftalato de polieti-
no estirado biaxialmente y fijado al calor, se sumerge en
una solución de la composición siguiente:

100 g de ácido tricloroacético

10 g de alcohol polivinílico con un valor K de 70,
exento de grupos acetilo (Mowiol N.70/98)

25 1,5 g de detergente usual en el comercio +

890 g de agua.

+ Los componentes activos del detergente son una mezcla de
agentes humectantes aniónicos (sulfatos de alcoholes gra-
sos y alcohilarilsulfonatos) y agentes humectantes no
iónicos (éter alcoholbenzolpoliglicólico).

30



1 La hoja se seca durante dos minutos a 140° C en una es-
tufa de aire circulante. Permanece una capa muy delgada, ab-
solutamente uniforme, de alcohol polivinílico. La cara trata-
da puede humedecerse bien con agua, incluso al cabo de varios
5 dias de almacenaje bajo agua corriente.

La hoja sigue también siendo bien humectable, si se ca-
lienta, por ejemplo, 30 minutos a 140° C.

Sobre la hoja tratada previamente de la manera descrita
más arriba, se aplica una película de aproximadamente 10 μ
10 de grueso a base de una solución acuosa, que tiene la compo-
sición siguiente:

700 g de silicato de aluminio (ASP 100)

200 g de alcohol polivinílico, valor K: 70, con conte-
nido de grupos acetilo (Mowiol N 70/88)

15 100 g de acetato de polivinilo, agregados en forma de
dispersión acuosa al 50 %, con un tamaño de par-
tícula de entre 0,5 y 5 μ y con alcohol polivi-
nílico como coloide protector (Mowilith DN)

10 g de resina de melamina-formaldehido (Cassurit MLP)

20 4000 g de agua.

La solución acuosa se ajusta con ácido sulfúrico diluido a
un valor pH de 1 - 2.

La película se seca durante cinco minutos a 140° C en
una estufa de aire circulante, y puede seguidamente ser sen-
25 sibilizada, de la manera conocida, con soluciones acuosas
que contengan sustancias fotosensitivas.

La adherencia de la capa hidrófila, que contiene pig-
mentos, sobre la hoja tratada previamente, es excelente. Pa-
ra probar la adherencia, se llevaron a cabo los ensayos si-
30 guientes:

23 ABR



1 A. Ensayo de rozamiento

La hoja se sostiene con ambas manos y durante por lo menos 10 segundos se frota fuertemente hacia uno y otro lado. Si la adherencia es buena, entonces no se desprende la

5 capa en ninguna parte de la base.

B. Ensayo de cinta engomada

La capa se raya con un aparato de ensayo de corte reticular conforme a la norma DIN 53131, tipo GS 30. Una tira engomada sensible a la presión (cinta Tesá n° 104) se pega sobre la capa y se aplica fuertemente frotando en vaivén con la empuñadura de unas tijeras. La tira es arrancada después tirando bruscamente de su extremo sobresaliente. Si la adherencia es excelente, no debe deteriorarse la capa.

10

Ejemplo 2º

15

Para el tratamiento de la superficie de películas de tereftalato de polietileno, fueron ensayadas por los procedimientos indicados en el ejemplo 1º soluciones de la composición indicada a continuación.

20

Concentración del ácido tricloroacético en agua (%)	Proporción en peso Alcohol polivinílico (Mowiol N 70/98) : ácido tricloroacético	Adherencia de la capa de pigmento
10,0)	1 : 5	excelente
6,7)		buena a mediana
3,3)		buena a mediana
10,0)	1 : 10	excelente
6,7)		excelente
5,0)		excelente
3,3)		buena a mediana
10,0)	1 : 15	excelente
6,7)		excelente
5,0)		excelente
3,3)		buena a mediana

25

30

23 ABR



1 Todas las soluciones contenían 0,15 % del detergente in-
dicado en el ejemplo 1º como agente humectante. Concentraciones
de ácido tricloroacético superiores a 10 %, no proporcionaron
mejora alguna, sino que hicieron pegajosas las capas de
5 alcohol polivinílico.

Ejemplo 3º

Sobre una hoja que había sido tratada previamente de acuerdo con el ejemplo 1º, se aplicó una película a base de una solución de la composición indicada a continuación:

10 100 g de alcohol polivinílico con un valor K de 70, con
 contenido de grupos acetilo (Mowiol N 70/88)
 5 g de dimetilolurea
 2 g de ácido sulfúrico
 900 g de agua.

15 La película fué secada durante tres minutos a 120° C. En los
dos ensayos indicados en el ejemplo 1º, demostró tener una
adherencia excelente sobre la base.

20 Una película confeccionada de la misma manera a base de
alcohol polivinílico, pero que fué aplicada sobre una hoja
que únicamente había sido tratada previamente con una solución
acuosa de ácido tricloroacético y un agente humectante,
no tuvo ninguna adherencia.

Ejemplo 4º

25 Se trabajó del mismo modo que en el ejemplo 3º, empleándose
para la capa la solución siguiente:

 100 g de hidroxietilcelulosa
 5 g de dimetilolurea
 2 g de HCl
 1 g de detergente como en el ejemplo 1º
30 1900 g de agua.



1 La película fué calentada durante tres minutos a 120° C y quedó adherida excelentemente sobre la base.

5 Una película confeccionada a base de la misma solución, pero que fué aplicada sobre una hoja de tereftalato de polietileno que únicamente había sido tratada previamente con una solución acuosa de ácido tricloroacético y un agente humectante, no quedó adherida sobre la base.

Ejemplo 5º

10 Una hoja de tereftalato de polietileno de 190μ de grueso, estirada biaxialmente y fijada al calor, fué recubierta con una capa de la solución siguiente:

100 g de ácido tricloroacético

10 g de poliacrilamida (Cyanamer P 250)

900 g de agua.

15 La hoja fué secada a 120° C durante aproximadamente tres minutos. Se produjo una película delgada uniforme de poliacrilamida, sobre la que se virtió una solución al 2 % de la misma poliacrilamida. Después de secarse a 120° C, quedó la poliacrilamida adherida excelentemente sobre la hoja de poliéster. Sobre una hoja que había sido tratada con una solución acuosa, que únicamente contenía ácido tricloroacético y un agente humectante, no quedó adherida una película de la misma poliacrilamida.

Ejemplo 6º

25 Dos muestras de una hoja de tereftalato de polietileno de 38μ de grueso, estirada biaxialmente y fijada al calor, fueron recubiertas cada una con una de las soluciones siguientes, y se secaron durante tres minutos a 120° C:

I. 100 g de ácido tricloroacético

30 3 g del detergente del ejemplo 1º

900 g de agua.

23 AB



1

II. 100 g de ácido tricloroacético

5

10 g de acetato de polivinilo, agregados en forma de dispersión acuosa al 56 % con un tamaño de partícula de 0,3 - 2 μ y derivados hidrosolubles de la celulosa como coloide protector (Mowilith DC)

3 g de detergente como en el ejemplo 1º

890 g de agua.

10

Sobre las hojas pretratadas se aplicaron dispersiones al 10 % de acetato de polivinilo, que habian sido obtenidas mediante la dilución de las dispersiones indicadas seguidamente. Las películas fueron secadas durante tres minutos a 120° C, ensayándose la adherencia por los procedimientos descritos en el ejemplo 1º.

15

Adherencia de las muestras de acetato de polivinilo

Capa previa

a)

b)

Acido tricloroacético y Mowilith DC (I)

buena

buena

20

Acido tricloroacético (II)

mala

mala

a = dispersión acuosa al 50 % con 0,5 - 5 μ de tamaño de partícula y alcohol polivinílico como coloide protector (Mowilith DN)

b = dispersión acuosa al 50 % con 0,5 - 3 μ de tamaño de partícula y alcohol polivinílico como coloide protector (Mowilith DHN)

25

Ejemplo 7º

Sobre una hoja de tereftalato de polietileno de 38 μ de grueso, estirada biaxialmente y fijada al calor, se virtió la solución siguiente y se secó durante dos minutos a 120°

30

C:

23 ABR.



1 100 g de ácido tricloroacético
30 g de cloruro de polivinilideno, agregados en forma
de dispersión al 55 % (Diofam 230 D)
3 g de detergente como en el ejemplo 1º
5 900 g de agua.

Después de secar, permaneció una película uniforme, que fué
recubierta con una capa de la siguiente solución de barniz:

80 g de propionato de acetato de celulosa con un conte-
nido de 57 % de ácido propiónico y 3 % de ácido
acético
10 500 g de acetona
500 g de metiletilcetona.

El barniz fué secado durante tres minutos a 110° C. La peli-
cula restante tenía un espesor de aproximadamente 8 μ y quedo
15 adherida excelentemente sobre la base. Una película de pro-
pionato de acetato de celulosa que fué vertida sobre una hoja
que únicamente habia sido tratada previamente con ácido tri-
cloroacético, no quedó adherida o presentó una adherencia
tan sólo mediana al ser ensayada en cuanto a su adherencia
20 por los métodos indicados en el ejemplo 1º.

Ejemplo 8º

Sobre una hoja de tereftalato de polietileno de 75 μ de
grueso, estirada biaxialmente y fijada al calor, se aplica-
ron las soluciones siguientes. A continuación se secó duran-
te dos minutos a 120° C:
25

60 g de ácido tricloroacético
12 g de acetato de polivinilo, agregados en forma de
dispersión al 55 % con 0,3 - 2 μ de tamaño de par-
tícula y alcohol polivinílico como coloide protec-
tor (Mowolith DM 1)
30

23 ABR 1980



- 1 30 g de cloruro de polivinilideno, agregados en forma de dispersión al 55% en agua (Diofan 230 D)
- 3 g de agente humectante aniónico (alcoholarilsulfonato de cadena recta)
- 5 900 g de agua.

Después de secar, permaneció una película uniforme, sobre la que se aplicó la siguiente solución de barniz:

- 80 g de propionato de acetato de celulosa con un contenido de 57 % de ácido propiónico y 3 % de ácido acético
- 10 500 g de acetona
- 500 g de metiletilcetona.

La capa de barniz, de aproximadamente 8 μ de grueso, queda adherida excelentemente sobre la base. Si se aplica una capa análoga sobre una hoja igual, pero que tan sólo ha sido tratada previamente con ácido tricloroacético, entonces el propionato de acetato de celulosa no se adhiere o presenta una adherencia tan sólo mediana al ser medida por los métodos indicados en el ejemplo 1º.

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

- 1. Un procedimiento para modificar la superficie de cuerpos con forma a base de poliésteres, en el que los cuerpos con forma son revestidos con una solución acuosa que contiene ácidos grasos halogenados y agentes humectantes, y se calientan, caracterizado por agregarse además a la solución un polimerizado disuelto o disperso, que es compatible con el ácido graso halogenado.
- 25
- 30 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,



1 caracterizado porque como polimerizado disuelto se emplea
poliacrilamida o alcohol polivinílico, y como polimerizado
disperso, acetato de polivinilo o cloruro de polivinilideno.

5 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque como ácido graso halogenado se em-
plea un ácido acético clorado.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
3, caracterizado porque como ácido acético clorado se em-
plea ácido tricloroacético.

10 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado por agregarse a la solución 5 - 10 % de
ácido graso halogenado.

15 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
5, caracterizado por emplearse ácido graso halogenado y po-
limerizado en una proporción de peso de 10 : 1 hasta 20 : 1

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN
PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LA SUPERFICIE DE CUERPOS CON
FORMA A BASE DE POLIESTERES".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas me-
canografiadas.

Madrid, 23 de Abril de 1.968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30