

68 A 007
Ex-USA-II



375665

SECCION TECNICA
QUIMICA ORGANICA
CLASE C08
SUBCLASE F

Nº 375.665

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

AVISUN CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en
21 South Twelfth Street, Philadelphia,
Pennsylvania, U.S.A., relativa a:

"METODO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS
DE LOS ARTICULOS A BASE DE POLIOLEFINAS"

=====

Inventores: Wassily Poppe y Habet Missak Khelghatian

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.
nº 789.422 de fecha 6 enero 1969.

375665



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de composiciones de poliolefinas modificadas que pueden metalizarse por procesos conocidos para lograr una unión adherente del metal al sustrato poliolefínico. Es bien conocido que los recubrimientos de metal no se adhieren firmemente a las superficies de poliolefinas no modificadas. Se han descrito en la literatura muchos procesos que tratan del problema de la adherencia de recubrimientos metálicos a superficies no conductoras de materiales poliméricos sintéticos. En general, un intento para resolver este problema ha sido modificar la superficie de la poliolefina mediante varios procesos de oxidación superficial. Por ejemplo, el artículo de poliolefina puede ser atacado químicamente en un baño acondicionador ácido. Otros procedimientos han implicado un tratamiento mecánico tal como el hacer rugosa la superficie del polímero para proporcionar un sustrato de un área superficial mayor que ayudará en la unión del metal depositado al artículo de polímero. Todavía hay otros procesos que implican la aplicación de varias capas de adhesivo a la superficie del artículo de polímero que ayudan a mejorar la resistencia de la unión en-

375665



tre la capa de metal y el artículo de polímero. - - - - -

Es muy deseable metalizar artículos de poliolefina de tal manera que el metal depositado esté unido firmemente al sustrato poliolefinico especialmente con vistas a las poliolefinas desarrolladas recientemente que se consideran plásticos de ingeniería y que pueden utilizarse como sustitutos para diversos materiales de construcción. Un recubrimiento metalizado con una buena adhesión al sustrato poliolefinico mejora las propiedades estructurales del plástico tales como la resistencia a la deformación y por lo tanto favorece el uso de poliolefinas metalizadas como un sustituto para materiales básicos más pesados. Las poliolefinas metalizadas proporcionan numerosas ventajas sobre los recubrimientos metálicos y la ventaja más obvia es la reducción en peso. Otra es la eliminación de bases o sustratos sumamente corrosivos. Frecuentemente, un artículo de poliolefina metalizada reemplaza a una parte metálica equivalente puesto que los costes de fabricación y los costes de acabado, de abrillantado y pulido se reducen. En muchos casos la velocidad de moldeo o de colado junto con la eliminación del abrillantado son consideraciones importantes. La buena adhesión entre el recubrimiento metálico y el sustrato poliolefinico mejora las propiedades físicas tales como la dureza, la resistencia a la abrasión, la resistencia al impacto, la deformación con la

375665



temperatura y el módulo de flexión. Las poliolefinas metalizadas pueden aplicarse a una gran variedad de usos industriales en la fabricación de automóviles, utensilios, tuberías, electrónica, ferretería de construcción y otras industrias. -

5. Se han añadido a las poliolefinas politerpenos, resinas de petróleo y ciertos derivados de rosina o colofonia para preparar películas sellables con calor autosoportadas que se describen en las patentes U.S. nos. 3.278.646 y 3.313.754 y memoria de patente británica no. 1.024.718. - - - - -

10. Es un propósito de esta invención proporcionar composiciones sólidas substancialmente cristalinas de poliolefinas que pueden metalizarse para obtener una unión adherente entre el metal y el sustrato poliolefínico. Es otro propósito de esta invención proporcionar composiciones sólidas, substancialmente cristalinas de poliolefinas que pueden galvanizarse por un ciclo de recubrimiento rápido. Estos y otros propósitos de la invención se logran mezclando con la mencionada poliolefina un agente modificante termoplástico compatible, resinoso y promotor de la adhesión en una cantidad de alrededor de 1% a 55% en peso y preferentemente alrededor de 2,5% a 15% en peso, basado sobre el peso total de la composición de poliolefina. Los agentes modificantes promotores de la adhesión incluyen: a) resinas politerpénicas, b) rosinas, c) rosinas desproporcionadas, d) rosinas polimerizadas, e) rosinas hidrogeno-

- 5 -
375665



nadas, f) aminas dirrosínicas, g) amidas rosínicas, h) gomo
ésteres y i) resinas de petróleo con un peso molecular menor
que unos 3.000. Las poliolefinas que pueden modificarse in-
cluyen los polímeros derivados de 1-alquenos con 2 a 8 átomos
de carbono. -----

Las poliolefinas tratadas según esta invención in-
cluyen polímeros que contienen una proporción predominante
(es decir mayor del 50%) de una olefina alifática, de 2 a 8
átomos de carbono. Dichas poliolefinas, por lo tanto, in-
cluyen polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno y
propileno en bloque o sin ordenación, copolímeros de etileno
y 1-buteno en bloque o sin ordenación, polibuteno-1, poli(4-
-metilpenteno-1), poli(3-metilbuteno-1), y similares. El tér-
mino poliolefina como se usa aquí, por lo tanto, pretende in-
cluir copolímeros de monómeros de hidrocarburos con monómeros
polares copolimerizables en los que dichos monómeros funcio-
nales constituyen una pequeña proporción del copolímero. Los
monómeros funcionales frecuentemente empleados en combina-
ción con los monómeros hidrocarbonados son particularmente
los monómeros acrílicos tales como metacrilato de metilo,
acrilato de etilo y acrilonitrilo y los ésteres vinílicos ta-
les como acetato de vinilo. Las poliolefinas particularmente
útiles son aquéllas que son esencialmente polímeros cristali-
nos derivados de 1-alquenos de 3 a 8 átomos de carbono es de-

375665



cir, polímeros que contienen por lo menos 25%, y preferente-
mente por lo menos un 50% de cristalinidad como se determina
con las relaciones de densidad-cristalinidad, un tipo de téc-
nica descrita por J.A. Gailey et al., SPE Technical Papers

- 5. (ANTEC), Vol. IX, Session IV-1, páginas 1 a 4, Febrero 1963.-

Las poliolefinas pueden contener materiales de re-
lleno, o cargas estabilizantes, plastificantes y otros aditi-
vos que se necesiten para aplicaciones particulares. Entre

- 10. los materiales de relleno minerales corrientemente empleados
que pueden añadirse a las composiciones de poliolefina se in-
cluyen talco, dióxido de titanio, carbonato cálcico, bentoni-
ta, arcilla, harina de madera y fibra de asbesto. Aunque el

empleo de un material de relleno en una composición de polio-
lefina es opcional, el agente de relleno parece proporcionar

- 15. el beneficio adicional de ayudar substancialmente a la incor-
poración uniforme de agente modificante resinoso termoplásti-
co por toda la composición de poliolefina. - - - - -

Otros aditivos que pueden adicionarse a la composi-
ción de poliolefina para promover la adhesión del metal depo-

- 20. sitado al sustrato poliolefínico incluyen agentes tensoactivos
tales como los alquilfenoxipolialcoxialcanoles no iónicos con
grupos alcoholilo de unos 7 a 12 átomos de carbono y de unos 6

a 60 grupos alcoxilo. Agentes tensoactivos representativos in-
cluyen los octilfenoxipolietoxietanoles, heptilfenoxipolieto

375665



xietanoles y nonilfenoxipolietoxietanoles. Cuando se utilizan, los agentes tensoactivos pueden constituir de un 0,1% a 2% en peso de la poliolefina. - - - - -

- La adherencia de la capa metálica al miembro básico poliolefínico se logra mezclando con la poliolefina un 1% a 55% en peso, basado sobre el peso total de la composición de poliolefina de un agente modificante termoplástico compatible, resinoso y promotor de la adhesión con un peso molecular promedio menor que unos 5.000 y preferentemente menor que unos 3.000. Además, el mencionado agente modificante promotor de la adhesión debería tener un punto de reblandecimiento (según el método de anillo y bola) no menor de unos 65°C. -
- 5.
 - 10.

- Las resinas politerpénicas pueden prepararse por la polimerización catalítica de un terpeno monocíclico, bicíclico o acíclico o mezclas de los mismos. Los terpenos polimerizables representativos incluyen el alfa-pineno, el beta-pineno, el dipenteno, el terpineno, el mirceno, etcétera. Los catalizadores efectivos que inician la polimerización incluyen el tricloruro de aluminio anhidro, el ácido sulfúrico, el trifluoruro de boro y similares. Las resinas politerpénicas son una clase bien conocida de materiales termoplásticos y son descritas en POLYMERS AND RESINS, por B. Golding, páginas 536-8, publicado por D. Van Nostrand Co., Inc.; New York (1959). - - - - -
- 15.
 - 20.

- 8 -
375665



- En un procedimiento conocido para la obtención de resinas politerpénicas se diluye el alfa-pineno con un disolvente hidrocarbonado refinado, tal como una fracción de nafta y se pone en contacto con un catalizador de Friedel-Crafts.
5. Después que las reacciones iniciales con desprendimiento de calor han disminuido se procura un periodo adicional de contacto con el catalizador. El catalizador se elimina por lavados sucesivos con agua y álcali acuoso diluido y la separación de las fases acuosa e hidrocarbonada. La fase hidrocarbonada se somete entonces a alta temperatura y destilación al vapor y se recupera la resina de pineno. - - - - -
- 10.

- Los agentes modificantes promotores de la adhesión que pueden utilizarse en esta invención incluyen resinas (ácidos rosínicos) y varios derivados rosínicos que tienen un punto de reblandecimiento de por lo menos unos 65°C y son compatibles con las poliolefinas. Entre los derivados rosínicos que pueden utilizarse están rosina desproporcionada, rosina polimerizada, rosina hidrogenada, amidas rosínicas, amina dirosínica y gomoésteres. Una extensa exposición de los derivados rosínicos resinosos puede encontrarse en la ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Volumen 11, páginas 779-810, Copyright 1953 por Interscience Encyclopedia, Inc. - - - - -
- 15.
- 20.

La rosina es un componente de la exudación resinosa de muchos pinos de todo el mundo. Se recupera y decolora

375665



por métodos bien conocidos. Las rosinas de goma y madera americana así como las rosinas de aceite subproducto pueden estar compuestas de alrededor de un 90% de ácidos resínicos y alrededor del 10% de resinas no ácidas tales como terpenos. El

5. ácido abiético es uno de los principales componentes de la rosina procesada y los ácidos de este tipo se oxidan fácilmente debido a la insaturación conjugada. La estabilización puede lograrse por procesos tales como la hidrogenación, la desproporción y la polimerización, así como la formación de aductos con rosina u otros materiales. La rosina puede polimerizarse por haluros de alcoholo o metálicos a temperatura ambiente. La rosina hidrogenada puede definirse para los propósitos de esta invención como rosina parcialmente o completamente hidrogenada. - - - - -

15. La rosina de aceite subproducto es la rosina obtenida a partir de la operación de refinado del aceite subproducto durante la cual prácticamente todos los ácidos grasos también presentes en el aceite subproducto se eliminan por destilación fraccionada. La gomorosina puede obtenerse refinando la goma cruda o la oleoresina de los pinos vivos. La rosina de 20. la madera puede proceder de madera de pino envejecida. - - - -

Las rosinas desproporcionadas pueden obtenerse por eliminación de dos átomos de hidrógeno de ácidos resínicos no saturados de la rosina y la transposición de los dobles enla-

375665



ces para formar un núcleo aromático mejorando así la estabilidad de la rosina por la eliminación de la insaturación fácilmente oxidable. La desproporción puede llevarse a cabo por un ácido mineral o calentando a 270°C durante largos períodos. -----

5.

Las rosinas polimerizadas son también más estables que la rosina per se a causa de que la polimerización tiene lugar en los dobles enlaces de los ácidos resínicos. Generalmente, la polimerización se lleva cabo a temperatura ambiente durante largos períodos de tiempo con un catalizador de haluros de alcoholo, haluro metálico u ácidos inorgánicos. -

10.

Las rosinas hidrogenadas utilizadas en la invención se obtienen generalmente a partir de rosinas de madera y gomorrosinas. El propósito de la hidrogenación es reducir la susceptibilidad de la rosina a la oxidación por aire. Esto se logra por hidrogenación de los ácidos resínicos de las rosinas. Una gran proporción de los ácidos resínicos en la rosina contienen dos dobles enlaces; así, es la hidrogenación de esos dobles enlaces al resultado deseado de la hidrogenación. Generalmente el primer doble enlace se hidrogena con facilidad, siendo el doble enlace residual sumamente resistente a ulterior hidrogenación u oxidación con aire. Se obtiene una estabilidad satisfactoria por hidrogenación al "estadio dihidro". Este tipo de hidrogenación puede llevarse a cabo pa

15.

20.

375605



sando la rosina fundida sobre un catalizador de níquel Raney a alta presión y temperatura durante períodos de tiempo largos, por ejemplo, .125 atmósferas de presión de hidrógeno a 230°C durante 5 horas siendo la rosina hidrogenada resultante apropiada para esta invención. Se emplean condiciones más drásticas para hidrogenar hasta el "estadio tetrahidro". - - -

5.

La amina dirrosínica puede prepararse por la hidrogenación de un nitrilo rosínico sobre un catalizador de níquel a temperaturas superiores a unos 200°C con eliminación de amoníaco. Un procedimiento alternativo es calentar la amina rosínica en presencia de un catalizador de níquel y eliminar el amoníaco a medida que se forma. - - - - -

10.

Las amidas rosínicas útiles en esta invención pueden ser monoamidas rosínicas o diamidas rosínicas. Las monoamidas pueden prepararse haciendo reaccionar una rosina (ácidos rosínicos) o una rosina modificada tal como una rosina hidrogenada, rosina polimerizada o rosina desproporcionada con una amina obtenida por la amonólisis de una rosina o una rosina modificada. Las diamidas rosínicas pueden prepararse haciendo reaccionar etilendiamina con una rosina o cualquiera de las rosinas modificadas antes mencionadas a altas temperaturas en el intervalo de 250-300°C a alto vacío para eliminar subproductos volátiles. - - - - -

15.

20.

Los gomoésteres pueden definirse como el producto

375665



- resinoso sintético obtenido por la esterificación de rosina con un alcohol polihidroxiado tal como etilenglicol, glicerol, pentaeritritol, dietilenglicol, trietilenglicol o sorbitol. Gomoésteres representativos son el éster del glicerol de la rosina hidrogenada, el éster del etilenglicol de la rosina hidrogenada, el éster del dietilenglicol de la rosina hidrogenada, el éster del glicerol de la rosina polimerizada y el éster del dietilenglicol de la rosina polimerizada. - - - - -
- 5.

- Las resinas de petróleo de bajo peso molecular derivadas de destilados de petróleo sumamente craqueados representan otra clase de agentes modificantes resinosos que pueden añadirse a las composiciones de poliolefinas. Las resinas hidrocarbonadas de petróleo se forman por la polimerización de olefinas y diolefinas de petróleo de bajo punto de ebullición extraídas de los destilados del petróleo craqueado de la fabricación de gasolina. Estas resinas tienen un gran número de constituyentes químicos y no son fácilmente representables por fórmulas estructurales convencionales. Las resinas hidrocarbonadas de petróleo son materiales bien conocidos y se describen con detalle en la *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, Kirk-Othmer, Segunda Edición; Volumen 11; páginas 242-262; Copyright 1966; John Wiley and Sons; New York. Las resinas de petróleo empleadas como agentes modificantes en las composiciones de poliolefina tendrán un peso molecular promedio me-
- 10.
- 15.
- 20.

- 13 -
375665



nor que unos 3.000 y generalmente por debajo de unos 2.000. Estas resinas pueden caracterizarse además porque sus puntos de reblandecimiento están generalmente por debajo de unos 145°C y para los propósitos de esta invención el punto de reblandecimiento mínimo es de unos 65°C. Las resinas hidrocarbonadas de petróleo pueden modificarse con pequeñas cantidades de monómeros polares tales como acrilonitrilo. Así un terpolímero estireno-acrilonitrilo-indeno se considera una resina de petróleo modificada. - - - - -

10. El término "resina de petróleo" como se utiliza aquí pretende incluir resinas hidrocarbonadas de petróleo hidrogenadas. La hidrogenación de la resina de petróleo puede llevarse a cabo utilizando un catalizador tal como níquel, paladiok sobre carbón o platino sobre alúmina y preferentemente la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente tal como tolueno utilizando altas presiones y temperaturas entre 150° y 300°C. - - - - -

15. Las descripciones técnicas en la patente, libro y referencias enciclopédicas antes mencionadas junto con las publicaciones dadas en las bibliografías de éstos se han añadido por ello en esta descripción. - - - - -

20. La poliolefina y el agente modificante termoplástico compatible, resinoso y promotor de la adhesión pueden mezclarse junto con otros aditivos opcionales por técnicas

375665



- convencionales. Por ejemplo, la poliolefina y el agente modificador resinoso termoplástico pueden fundirse mezclados y agitados mecánicamente en un equipo tal como extrusores, mezcladores agitados o cilindros de molturación, y luego
5. transformarse por enfriamiento en artículos moldeados que pueden metalizarse subsiguientemente. También pueden mezclarse en seco la poliolefina y el modificador en forma pulverulenta. Alternativamente, la poliolefina y el agente modificador resinoso pueden disolverse juntos en un disolvente hidrocarbonado y precipitarse por enfriamiento o por un anti-disolvente o por ambos métodos. Otra técnica útil en el mezclado es disolver los componentes en un disolvente hidrocarbonado caliente tal como n-heptano seguido de la evaporación del disolvente. Después del mezclado la composición está preparada para un proceso de moldeo o extrusión por fusión y para una técnica de conformación y enfriamiento. - - - - -
 - 10.
 - 15.

Las poliolefinas modificadas de la presente invención se conforman para obtener el artículo deseado que se ha de metalizar por cualquiera de los métodos hasta aquí empleados para la preparación de dichos artículos incluidos en los cuales están el moldeo por compresión y el moldeo por inyección. - - - - -

- 20.

Aunque se han desarrollado una gran variedad de procedimientos para la metalización de superficies no conductoras

375605



y en particular plásticos, el galvanizado y el metalizado al vacío son los más corrientes. Aunque se emplean varios procedimientos comerciales para galvanizar un sustrato no conductor, se emplean generalmente los mismos pasos generales y es-

- 5. tos implican el acondicionamiento del miembro básico, la sensibilización, la activación, la aplicación de un conductor de cobre no electrolítico y después el galvanizado de un metal de acabado al miembro básico poliolefinico. Así, el recubrimiento de artículos fabricados a partir de poliolefinas modificadas de la presente invención se lleva a cabo generalmente utilizando los pasos siguientes: - - - - -

- (1) Se limpia la superficie que se ha de recubrir utilizando un baño ligeramente alcalino para eliminar aceites, los agentes de desprender el molde y las huellas dactilares. -

- 15. (2) El material alcalino retenido por la superficie se neutraliza utilizando un ácido débil. - - - - -

- (3) La superficie limpia se ataca entonces químicamente con un acondicionador que contiene un ácido mineral concentrado tal como ácido sulfúrico y trióxido crómico o un cromato. - - - - -

- 20. (4) La superficie atacada resultante se sensibiliza con una disolución de sal de estaño fácilmente oxidable tal como cloruro estannoso que hace que el estaño sea absorbido sobre la superficie. - - - - -

375665



(5) La superficie se activa o se le forman núcleos entonces por tratamiento con una disolución acuosa de una sal de un metal noble tal como cloruro de paladio que forma una película metálica en distintos lugares activados. - - - - -

5. (6) La superficie activada se somete a un recubrimiento no electrolítico utilizando cobre, níquel o cobalto como metal. Esto se logra sumergiendo una superficie tratada en una disolución de una sal de dicho metal que contiene además de la sal metálica tal como sulfato de cobre o cloruro de níquel, un agente reductor tal como formaldehído, trioximetileno y similares. Se deposita suficiente cobre, níquel o cobalto sobre la superficie del artículo de poliolefina para lograr un recubrimiento continuo capaz de conducir la electricidad. - - - - -

10. (7) La electrodeposición del metal es seguida entonces de recubrimiento convencional de la superficie con un metal de acabado tal como cobre, níquel y/o cromo o sólo níquel y cromo. El espesor del recubrimiento galvanizado está generalmente dentro del intervalo de 0,1 a 1,5 milésimas de pulgada (1 pulgada = 25,4 mm). - - - - -

15. Es por lo tanto, muy deseable si no esencial enjuagar y limpiar la superficie que se está tratando con agua entre cada uno de los pasos descritos y en algunos casos puede también ser deseable secar la superficie entre los varios pa-



375665

5. sos del tratamiento. Puesto que los varios pasos descritos empleados en el galvanizado de superficies no conductoras y particularmente de superficies plásticas son bien conocidos en la técnica de galvanizado, no se cree que sea necesaria

5. ninguna otra descripción para una completa comprensión de la presente invención. Las composiciones de poliolefina de la presente invención pueden emplearse en el galvanizado utilizando cualquiera de los procedimientos hasta aquí desarrollados para el galvanizado de superficies de plástico y particularmente de poliolefinas. - - - - -

10. Alternativamente, puede aplicarse un recubrimiento metálico al miembro básico de poliolefina por metalización al vacío. Este procedimiento bien conocido y convencional implica el principio de evaporación de metales a alto vacío. Representantes de metales típicos que pueden aplicarse utilizando esta técnica incluyen el aluminio, el cobre y la plata. En general el metalizado al vacío implica los pasos de (a) aplicación de una subcapa o capa primaria apropiada al artículo de poliolefina, (b) evaporación del metal deseado a alto vacío y (c) aplicación de una capa externa de laca para proteger el delgado depósito metálico. Las subcapas apropiadas que pueden aplicarse al artículo de poliolefina son bien conocidas y son generalmente una dispersión o disolución de un ácido que contenga un polímero tal como polímeros de butadieno car-

15.
20.



375665

5. boxilados y polímeros de polipropileno atácticos modificados con anhídrido maleico. Como capa externa, puede utilizarse cualquier laca acrílica termoendurecible que se halle en el comercio. El film metálico depositado es delgado y opaco, oscilando de un espesor de 0,15 micras a 1,0 micras. - - - -

10. Las composiciones de poliolefina de la presente invención son particularmente apropiadas en el galvanizado de artículos fabricados de poliolefinas modificadas descritas en esta invención puesto que dan lugar a una resistencia de unión sumamente mejorada entre el recubrimiento metálico y el sustrato de poliolefina. Aunque la adhesión del recubrimiento metálico al sustrato puede medirse por diversas pruebas, la fuerza de unión se mide preferentemente por la prueba del tirón en la que se hacen dos cortes paralelos en el recubrimiento metálico, distantes 1/2 pulgada y se hace un corte adicional vertical para formar un apéndice; un cabo del apéndice resultante se levanta entonces suficientemente para permitir asirlo a una máquina de ensayos a la tracción; la muestra se coloca entonces en un tensor y el apéndice se estira verticalmente de la superficie. La fuerza requerida para tirar del apéndice se mide como la resistencia de la unión. Para la mayor parte de las aplicaciones es adecuada una resistencia de la unión de 6 a 10 libras/pulgada (1 libra = 453 g), pero si el artículo recubierto probado debe someterse a choque mecánico o temperaturas extre-

15.

20.

375665



mas pueden ser deseables resistencias de unión de hasta 25 libras/pulgada o más. - - - - -

Con el fin de ilustrar la invención se dan los siguientes ejemplos en los que, a menos que se indique lo con-

5. trario, todas las partes y porcentajes son en peso: - - - - -

Ejemplo 1

Se preparó una composición de polímero mezclando

10. (a) 95 partes de un homopolímero de polipropileno cristalino con una velocidad de flujo de 3,4 (ASTM-D-1238-62T) y conteniendo 0,5% de tiodipropionato de dilaurilo, 0,2% de 2,6-di-
 15. terbutilo 4-metilfenol, 0,15% de estearato cálcico y 5% de TiO_2 , y (b) 5 partes de una resina de politerpeno termoplástica con un punto de reblandecimiento (anillo y bola) de 115°C, un punto de fusión en tubo capilar de 95°C, y un índice de ácido de aproximadamente cero (suministrada comercialmente por Heyden Newport Chemical Corporation como NIREZ 1115). El modificante se mezcló en seco a temperatura ambiente con la composición de polipropileno durante 1-1/2 horas y entonces se extruyó fundido y se molió hasta polvo de moldeo.

20. Se moldearon por compresión en un aparato convencional placas de 5" x 5" x 110 milésimas de pulgada. - - - - -

Las placas se sumergieron consecutivamente en un acondicionador que constaba de 55% de ácido sulfúrico (concen

375665



- tración del 96%), 10% de dicromato potásico y 35% de agua durante un período de 10 minutos a 80°C; en una disolución de sensibilizador de cloruro estannoso que contenía por litro de disolución 10 g de SnCl₂ y 40 ml de HCl a temperatura ambiente de 1 a 3 minutos; en una disolución de activador que contenía por galón (1 galón = 3,78 l) de disolución 1 g de cloruro de paladio y 10 ml de HCl durante un período de 1 a 2 minutos a temperatura ambiente; y en una disolución de recubrimiento de cobre no electrolítico que contenía por litro de disolución 29 g de sulfato de cobre, 140 g de sal de Rochelle, 40 g de hidróxido sódico y 166 g de formaldehído (disolución al 37%) a una temperatura de 70°C durante un período suficiente para obtener un recubrimiento continuo capaz de conducir la electricidad. Entre cada una de las inmersiones descritas, la placa se enjuaga exhaustivamente con agua destilada. La placa resultante del lavado con agua se galvanizó entonces con cobre durante unos 20 minutos a una densidad de corriente de aproximadamente 30 amps/pie cuadrado (1 pie cuadrado = 0,09 m²) dando un recubrimiento de alrededor de 1 milésima de pulgada de cobre sobre la placa. -----

La resistencia de la unión del metal galvanizado con el sustrato de polipropileno se midió por la prueba de resistencia de unión descrita anteriormente y los resultados promedios fueron de 19 libras/pulgada. -----

375665

Ejemplo 2



5. Noventa y cinco partes de un homopolímero de poli-
propileno cristalino con una velocidad de flujo de 4,0 (ASTM-
-1238-62T) y que contenía 0,3% de tiodipropionato de dilauri-
lo, 0,2% de 2,6-diterbutilo 4-metilfenol, 0,2% de estearato
cálcico y 0,5% de un agente tensoactivo no iónico de t-octil-
fenoxipolietoxietanol con un promedio de 10 unidades de polie-
toxilo se mezcló en seco con 5 partes en peso, basado sobre
10. el peso de la composición de polipropileno, de una resina po-
literpénica con un punto de reblandecimiento (anillo y bola)
de 85°C, un punto de fusión en tubo capilar de 65°C y un indi-
ce de ácido de aproximadamente cero. De la composición mez-
clada se moldearon placas y se galvanizaron según el procedi-
miento descrito en el Ejemplo 1. La valoración de la resis-
15. tencia de la unión dió un valor promedio de 20-22 libras/pul-
gada. - - - - -

Ejemplo 3

20. Noventa partes de una composición de polímero de
un copolímero de bloque terminal de propileno-etileno crista-
lino con una velocidad de flujo de 4,0 y que contenía 0,3% de
tiodipropionato de diestearilo, 0,3% de estearato cálcico,
0,2% de 2,6-diterbutilo 4-metilfenol y 5,0% de TiO_2 se modi-
ficó mezclando 10 partes de una resina politerpénica prepara-
da por polimerización catalítica con cloruro de aluminio anhi-



375665

dro de una mezcla de pinenos, principalmente betapinenos, obtenida a partir del sulfato de trementina del Sur. La resina politerpénica tenía un punto de reblandecimiento (método de anillo y bola) de aproximadamente 125°C y un índice de ácido menor que 4. La composición mezclada se moldeó en varias placas que se galvanizaron según el procedimiento del Ejemplo 1. La resistencia promedio de la unión correspondía a los valores obtenidos en el Ejemplo 1. - - - - -

Ejemplo 4

10. El procedimiento del Ejemplo 3 se repitió con la excepción que 75 partes del mismo copolímero de bloque terminal de propileno-etileno cristalino se mezcló en seco con 25 partes de Piccolyte S-100 (suministrado por Pennsylvania Industrial Chemical Corporation), una resina politerpénica

15. con un punto de reblandecimiento según anillo y bola de 100°C, un índice de ácido menor que 4 y una densidad de 0,97. - - -

Las placas se moldearon y se galvanizaron después según el procedimiento del Ejemplo 1. Se obtuvieron resistencias de unión comparables. - - - - -

Ejemplo 5

20. Noventa y cinco partes de la composición de poli propileno cristalino descrita en el Ejemplo 1 se mezclaron

375665



con 5 partes de una rosina de madera polimerizada suministrada por Heyden Newport Chemical Corporation como PENROS y con las características siguientes: - - - - -

	Punto de reblandecimiento según anillo y bola	107°C
5.	Punto de fusión en tubo capilar	85°C
	Índice de ácido	148
	Índice de saponificación	152
	Materia no saponificable	14%
	Contenido de cenizas	< 0,02%
10.	Peso específico a 25°/25°C	1,07

Se moldearon placas a partir de esta composición y, después del galvanizado, se obtuvieron resistencias de unión de 22-23 libras/pulgada. - - - - -

Ejemplo 6

15. Noventa y cinco partes del homopolímero de polipropileno cristalino del Ejemplo 1 que contenía los mismos estabilizadores y sistema de carga se mezclaron en seco con 5 partes de una rosina de madera desproporcionada (suministrada comercialmente por Heyden Newport Corporation como Nilox U)

20. con las características siguientes: - - - - -

	Punto de reblandecimiento según anillo y bola	83°C
	Punto de fusión en tubo capilar	64°C
	Índice de ácido	158

375665



Indice de saponificación.	162
Materia no saponificable	10%
Ceniza	< 0,01%
Peso específico a 25°/25°C	1,07

5. Se moldearon placas de la mezcla de polipropileno y se sometieron al mismo proceso de galvanizado descrito en el Ejemplo 1. La valoración de la resistencia de la unión dió un resultado de 31 libras/pulgada. - - - - -

Ejemplo 7

10. Noventa partes del polímero de propileno cristalino descrito en el Ejemplo 1 y con el mismo sistema de aditivo se mezcló en seco con 10 partes de una rosina de aceite subproducto (WW Tall Oil Rosin suministrada por Heyden Newport Chemical Corporation) con las siguientes propiedades: - - - -

15.	Punto de reblandecimiento según anillo y bola	80°C [⊠]
	Punto de fusión en tubo capilar	60°C
	Indice de ácido	173
	Indice de saponificación	177
	Acidos rosínicos	91%
20.	Acidos grasos	2%
	Esteres (aproximadamente)	2%
	Materia no saponificable	5%
	Contenido de cenizas	< 0,01%

[⊠] -Se utilizó un baño de glicerina

375665



Después de transformar la composición en un polvo de moldeo, se moldearon placas de la composición mezclada que se trataron por el método de galvanizado descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvo una adhesión equivalente. - - - - -

5. Ejemplo 8

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7 utilizando los mismos materiales excepto que el agente modificante promotor de la adhesión era una rosina de aceite subproducto tratada térmicamente (suministrada por Heyden Newport Chemical Corporation como Starex) con las propiedades siguientes:

10.	Punto de reblandecimiento según anillo y bola	73°C [Ⓢ]
	Punto de fusión en tubo capilar	57°C
	Índice de ácido	168
	Índice de saponificación	172
15.	Ácidos rosínicos	88,5%
	Ácidos grasos	2,5%
	Esteres (aproximadamente)	2%
	Materia no saponificable	7%
	Contenido de cenizas	< 0,01%

20. [Ⓢ] -Se utilizó un baño de agua

Se galvanizaron varias placas y se obtuvieron buenas resistencias de unión. - - - - -

375665



Ejemplo 9

A 90 partes del polímero de propileno cristalino descrito en el Ejemplo 1 y con el mismo sistema de aditivo y estabilizador, se mezclaron en seco 10 partes de una goma rosina con un punto de reblandecimiento según anillo y bola de 73°C, un índice de ácido de 166 y un índice de saponificación de 169 y después la composición se extruyó y se fraccionó a polvo de moldeo. Las placas se moldearon por compresión de la composición modificada y se galvanizaron según el Ejemplo 1. Se obtuvo una resistencia de unión muy buena. - - - -

Ejemplo 10

Se repitió el Ejemplo 9 excepto que el polipropileno se mezcló en seco con una rosina natural de madera (obtenida por extracción de la madera de pino sin ulterior procesado) con las propiedades siguientes:

15.	Punto de reblandecimiento según anillo y bola	79°C
	Punto de fusión en tubo capilar	60°C
	Índice de ácido	162
	Índice de saponificación	167
20.	Peso específico a 25°/25°C	1,07

Las placas moldeadas se galvanizaron y se obtuvo una buena resistencia de unión. - - - - -

375665



Ejemplo 11

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 se mezclaron en seco 85 partes de un polímero de polipropileno cristalino con el mismo sistema de aditivo y estabilizador descrito en el Ejemplo 1, con 15 partes de rosina de madera Newtrex (suministrada por Heyden Newport Chemical Corporation) con las propiedades siguientes: - - - - -

	Punto de reblandecimiento según anillo y bola	89°C
	Punto de fusión en tubo capilar	68°C
10.	Índice de ácido	158
	Índice de saponificación	162
	Materia no saponificable	10%
	Peso específico a 25°/25°C	1,07

La composición mezclada se extruyó fundida y se molió a polvo de moldeo. Se moldearon placas por compresión y se galvanizaron según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1; se obtuvieron resistencias de unión similares.- -

Ejemplo 12

Se repitió el Ejemplo 10 con la excepción que se empleó una rosina tratada térmicamente con las características siguientes: - - - - -



375665

	Punto de reblandecimiento según anillo y bola	71°C
	Punto de fusión en tubo capilar	54°C
	Indice de ácido	122
	Indice de saponificación	145
5.	Materia no saponificable	20%
	Peso específico a 25°C/25°C	1,07

Después del galvanizado, la valoración de la resistencia de unión dió resultados similares. - - - - -

Ejemplo 13

10. Se repitió el Ejemplo 5 excepto que se mezclaron en seco 75 partes del mismo polímero de propileno cristalino con 25 partes de rosina polimerizada de madera. Se moldearon placas por compresión de esta composición y se obtuvieron resistencias de unión firmes. - - - - -

Ejemplo 14

15. Noventa partes de un copolímero de bloque terminal de propileno-etileno cristalino con una velocidad de flujo de 4,0 y con el mismo sistema de estabilización y aditivo del Ejemplo 3 se mezcló en seco con 10 partes de una rosina de madera obtenida a partir de los constituyentes oleorresinosos de maderas de pino del Sur y con las características siguientes:

20.

375665



	Punto de reblandecimiento según anilla y bola	79°C
	Punto de fusión en tubo capilar	59°C
	Índice de ácido	100
	Índice de saponificación	146
5.	Materia no saponificable	17%
	Peso específico a 25°/25°C	1,124

La composición se moldeó por compresión en placas que se galvanizaron subsiguientemente y la valoración de la resistencia de la unión dió muy buenos resultados. - - - - -

10.

Ejemplo 15

Se mezclaron juntos en un mezclador Waring 65 partes del copolímero de bloque terminal de propileno-etileno descrito en el Ejemplo 3 con 35 partes de la resina politerpénica descrita en el Ejemplo 1 y después se prepararon placas moldeadas de esta composición. El galvanizado de las placas dió una firme adherencia del recubrimiento metálico al sustrato poliolefínico. - - - - -

15.

Ejemplo 16

A 95 partes del polipropileno cristalino del Ejemplo 1 y con el mismo sistema estabilizador y los otros aditivos, se le añadieron 5 partes de una rosina sustancialmente completamente hidrogenada con un punto de reblandecimiento de

20.

375665



92°C (Método Hercules Drop) y que se había hidrogenado al
 estadio "tetrahidro". El agente modificante se mezcló comple-
 tamente con la composición de polipropileno y se moldeó des-
 pués en placas. Después del galvanizado, la resistencia de
 5. la unión correspondía a los valores del Ejemplo 1. - - - - -

Ejemplo 17

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que se utilizaron
 como agente modificante promotor de la adhesión 5 partes de
 un gomoéster (el éster de la glicerina de la rosina hidroge-
 nada con un punto de fusión de 84°C determinado por el Méto-
 10. do Hercules Drop descrito en el Folleto Técnico 400-341-C y
 un índice de ácido de aproximadamente 8). Los componentes
 se mezclaron completamente en seco en un molino de dos rodil-
 llos y la composición se moldeó en placas que se galvanizaron
 15. según el procedimiento del Ejemplo 1. La resistencia de unión
 de las placas tenía un promedio de unas 22 libras/pulgada. -

Ejemplo 18

Se repitió el Ejemplo 17 excepto que el gomoéster
 era el éster glicólico de la rosina polimerizada con un pun-
 20. to de fusión de 116-118°C (Método de Hercules Drop) y un ín-
 dice de ácido de 8-10. Después de mezclar completamente los
 componentes y preparar las placas galvanizadas se obtuvieron

375665

16



resistencias de unión similares. -----

Ejemplo 19

5. Siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se mezclaron en seco 85 partes de un polímero de polipropileno cristalino con una velocidad de flujo de 4,0 pero por lo demás con el mismo sistema de aditivo y estabilizador descrito en el Ejemplo 1 con 15 partes de amina dirrosínica. Después del mezclado la composición se extruyó y molió en polvo de moldeo. Se galvanizaron según el Ejemplo 1 placas moldeadas por compresión de la composición modificada y se logró
10. una buena resistencia de unión. -----

Ejemplo 20

15. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 19 con la excepción que se mezclaron 15 partes de la diamida de una rosina substancialmente completamente hidrogenada y etilendia₂mida. Se galvanizaron placas moldeadas según el procedimiento del Ejemplo 1 y se obtuvo una resistencia de unión firme.

Ejemplo 21

20. Se repitió el Ejemplo 20 excepto que el agente modificante promotor de la adhesión era una monoamida (la N-de hidroabietilamida de la rosina parcialmente hidrogenada con

375665



un punto de reblandecimiento según Hercules Drop de 95°C).
Después del galvanizado de las placas moldeadas, se obtuvo
una resistencia de unión similar. - - - - -

Ejemplo 22

5. A 95 partes de una composición de polipropileno cris-
talino que contenía el mismo sistema estabilizador y aditivos
descritos en el Ejemplo 1 se le añadieron 5 partes de una re-
sina hidrocarbonada de petróleo que es una resina mixta al
quil-aromática derivada de subproductos de un proceso de cra-
queo (suministrada comercialmente como Piccovar 450 por
10. Pennsylvania Industrial Chemical Corporation) y con las carac-
terísticas siguientes: - - - - -

	Punto de reblandecimiento, °C	100
	Índice de ácido, máximo	1
15.	Índice de saponificación, máximo	1
	Peso específico	1,05
	Índice de refracción	1,60
	Punto de ignición, COC, °C	215

20. La mezcla se moldea en placas que se galvanizan y se
valoran por lo que se refiere a la adhesión de la película me-
tálica al sustrato poliolefinico. Se obtuvo un valor promedio
superior a 20 libras/pulgada. - - - - -

375665

16



Ejemplo 23

Se repitió el Ejemplo 22 con los mismos componentes excepto que se emplearon 80 partes del polipropileno cristalino y se utilizaron 20 partes de la resina hidrocarbonada de petróleo. Después del mezclado y de la preparación de las placas galvanizadas, las determinaciones de la resistencia de la unión eran equivalentes a las obtenidas en el Ejemplo 22. - - - - -

Ejemplo 24

10. A 95 partes del homopolímero de polipropileno cristalino del Ejemplo 1 que contenía los mismos aditivos en las mismas cantidades se mezclaron completamente 5 partes de un copolímero termoplástico de viniltolueno y alfa metil estireno (una resina hidrocarbonada) con un punto de reblandecimiento según anillo y bola de 100°C, un índice de ácido menor que 1, un índice de saponificación menor que 1, un índice de refracción a 25°C de 1,583, un punto de vaporización instantánea de 263°C y un peso específico de 1,04 (suministrado comercialmente como Piccotex 100 por Pennsylvania Industrial Chemical Corporation) y la composición se extruyó y se moldeó por compresión en placas. Después del galvanizado, la resistencia media de unión midió 21 libras/pulgada. - - - - -

15.

20.

375665



Ejemplo 25

5. Se repitió el Ejemplo 24 excepto que la poliolefina era un copolímero de bloque terminal de propileno-etileno con una velocidad de flujo de 4,0. La valoración de las placas galvanizadas dió una adhesión equivalente. - - - - -

Ejemplo 26

10. Noventa y cinco partes del homopolímero de polipropileno cristalino del Ejemplo 1 que contenía los mismos estabilizadores y agentes de carga se mezclaron con 5 partes de una resina hidrocarbonada de petróleo hidrogenada (Piccopale H-2, suministrada por Pennsylvania Industrial Chemical Corporation). Esta resina no es aromática y se prepara por hidrogenación del producto polimerizado (una resina hidrocarbonada de petróleo) de varios dienos y olefinas reactivas obtenidos a partir de destilados del petróleo. Están presentes estructuras cíclicas en cantidad considerable pero no aromáticas. -

15. Se moldearon placas a partir de la composición mezclada y después del galvanizado la resistencia media de unión era de 18 libras/pulgada. - - - - -

Ejemplo 27

20. Se repitió el Ejemplo 26 excepto que el agente modificador promotor de la adhesión era un terpolímero de esti

375665



reno, acrilonitriló e indeno (Piccoflex 120 suministrado por Pennsylvania Industrial Chemical Corporation) con las características siguientes: - - - - -

	Punto de reblandecimiento,	118º-123ºC
5.	Indice de ácido, máximo	1
	Indice de saponificación, máximo	1
	Peso específico	1,08
	Viscosidad, fundido:	
	10 poises a	280ºC
10.	100 poises a	190ºC

Se galvanizaron dos placas según el procedimiento del Ejemplo 1 y la resistencia de la unión dió un valor promedio de 23 libras/pulgada. - - - - -

Ejemplo 28

15. A 90 partes de un copolímero de bloque terminal de propileno-etileno con una velocidad de flujo de 5,0 y que contenía los mismos estabilizadores y agentes de carga del Ejemplo 1 se le añadieron 10 partes de una resina hidrocarbonada de petróleo (Picco 6110-3, suministrada por Pennsylvania Industrial Chemical Corporation) con un punto de reblandecimiento de 110ºC. Se obtuvo una buena resistencia de unión entre el metal galvanizado y el sustrato poliolefinico. - - - - -

20.



375665

Ejemplo 29

Se repitió el Ejemplo 28 excepto que el modifican-
 te promotor de la adhesión era una resina hidrocarbonada de
 petróleo (Piccopale 100 suministrada por Pennsylvania Indus-
 5. trial Chemical Corporation) con un punto de reblandecimiento
 según anillo y bola de 100°C; un índice de yodo (corregido)
 de 60 y un peso molecular de aproximadamente 1.400. Se mol-
 dearon placas por compresión de la composición mezclada, y
 después del galvanizado se obtuvieron buenas resistencias de
 10. unión. - - - - -

Ejemplo 30

Con fines comparativos, se repitió el Ejemplo 1 pe-
 ro sin la adición de un agente modificante promotor de la
 adhesión. Placas moldeadas de este polipropileno se sometie-
 15. ron al mismo ciclo recubridor de acondicionamiento, sensibi-
 lización, activación y recubrimiento no electrolítico. Se for-
 maron gran cantidad de burbujas. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus
 20. territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

375665



REIVINDICACIONES

1.- Método para mejorar las características de los artículos a base de poliolefinas, caracterizado porque, previéndose un artículo poliolefínico metalizado que consta de un miembro básico poliolefínico y una capa metálica adherente

5. un miembro básico poliolefínico y una capa metálica adherente unida al miembro básico poliolefínico, el mencionado miembro básico poliolefínico se conforma de una mezcla de poliolefina y de un 1% a 55% aproximadamente, en peso, basado sobre el peso total del mencionado miembro básico, de un agente modifi-

10. cante compatible, promotor de la adhesión, escogido entre el grupo que consta de resinas politerpénicas, colofonias, colofonias desproporcionadas, colofonias polimerizadas, colofonias hidrogenadas, aminas dicolofónicas, amidas colofónicas, gomoés-
teres y resinas de petróleo con un peso molecular menor que

15. unos 3.000. - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la mencionada poliolefina es un derivado de 1-alquenos de 3 a 8 átomos de carbono. - - - - -

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliolefina es un polímero de propileno sólido,

20. substancialmente cristalino. - - - - -

4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el miembro básico de poliolefina contiene de un 2,5% a un 15% en peso de un agente modificante compatible pro-

375665



motor de la adhesión. -----

5. 5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la mencionada poliolefina es un polímero de propileno sólido substancialmente cristalino y el mencionado agente modificante promotor de la adhesión es una resina politerpénica.-

6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la mencionada poliolefina es un polímero de propileno sólido substancialmente cristalino y el agente modificante promotor de la adhesión es un gomoéster. -----

10. 7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliolefina es un polímero de propileno sólido substancialmente cristalino y el mencionado agente modificante promotor de la adhesión es una colofonia polimerizada. -----

15. 8.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el mencionado agente modificante promotor de la adhesión tiene un punto de reblandecimiento no menor de unos 65°C determinado por el método de anillo y bola. -----

9.- "METODO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS DE LOS ARTICULOS A BASE DE POLIOLEFINAS". -----

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y ocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 5 ENE. 1970.

P.A. M. CURELL SUÑOL

Man. Curell

