

Nº 387.308.

G. X21061 - Bragole.

JE.

387308

21



CLASIFICACION N.º C	
CLASE <u>C 08</u>	<u>D 06</u>
SUBCLASE <u>S</u>	<u>M</u>

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

a favor de

BOSTIK, S. A., de nacionalidad española, domiciliada
en Calle San Quintín, nº 41 - BARCELONA.

por:

"Procedimiento para la obtención de un nuevo recubri-
miento para superficies de resinas".

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para cubrir o revestir superficies de resinas,
particularmente resinas poliméricas de olefinas.

Los procedimientos hasta ahora conocidos proyec-
5 tados para cubrir resinas tales como las de polietileno



a las cuales generalmente no se adhieren bien las pinturas y lacas, han empleado tratamientos para mejorar de una manera eficaz la humectabilidad de la superficie y para generar grupos químicamente reactivos, o solo para generarlos por lo común grupos hidroxílicos en la superficie de la resina para que tengan una reacción química con otros grupos reactivos tales como isocionatos o epóxidos. El aumento de humectabilidad permite solamente la formación de recubrimientos que resultan satisfactorios para determinados objetos; pero por lo general, el tratamiento que aumenta el grado de humectabilidad produce al propio tiempo una débil capa de unión que limita la solidez de la unión final entre el revestimiento y la superficie de la resina. Los revestimientos en los que se produce una reacción química entre los grupos reactivos de la superficie de la resina y los grupos reactivos del revestimiento se adhieren con frecuencia sólidamente, pero la necesidad de que hayan grupos reactivos como los isocionatos o los epóxidos, excluye el empleo de muchas de estas composiciones de revestimiento como las lacas acrílicas o metacrílicas que son de fácil aplicación y proporcionan revestimientos que poseen excelentes propiedades para muchos objetos.

Una finalidad pues, de la presente invención es proporcionar el procedimiento de obtener un revestimiento que se adhiere firmemente, hecho a base de composiciones que no precisan de grupos químicamente reactivos, para establecer una sólida unión con la superficie de la resina.

387308₂₁



- 3 -

Con este fin, y de acuerdo con una de las características de la presente invención, la superficie de la resina que ha de cubrirse se trata de manera que genere unos radicales activos o libres y se reviste con una composición que comprende grupos que se injertan o introducen en las moléculas de la superficie de la resina en las cuales se han generado los radicales.

Los materiales que han de tratarse de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, son los que poseen unos substratos de humectación de baja tensión superficial, los cuales a causa de esta característica son difíciles de humedecer y unir con adhesivos. Los materiales que se considera que son de baja energía superficial son aquellos en los que la tensión superficial crítica de humectación es de 35 dinas por centímetro o menos, como se determina en las mediciones angulares por contacto. (Véase la página 20 del volumen "Contact Angle, Wettability and Adhesives" ejemplar nº 43 de la serie "Advances in Chemistry Series", publicado en 1964 por la American Chemical Society). Incluidos en esta categoría están los polietilenos, polipropilenos, copolímeros de etileno o propileno solo o con un pequeño porcentaje de dieno no conjugado, por ejemplo, el terpolímero conocido comercialmente por EPDM que comprende cerca de un 64% de etileno, un 34% de propileno y un 2% de 1,4 hexadieno, copolímeros de etileno o propileno junto con otros monómeros tales como acetato de vinilo, o acrilato etílico y polímeros que contienen fluor, como fluoruros de vinilo y fluoruros de polivinilideno. Los



polímeros que deben tratarse por medio del procedimiento de la presente invención han de tener por lo menos algún hidrógeno en la cadena de carbonos en una unidad cíclica o repetitiva de la cadena del polímero.

5 Se ha observado que los cuerpos de otras resinas que, por la contaminación de su superficie a causa de la retirada del molde o por la acción de agentes desmoldadores o por cualquier otra acción sobre la superficie originada durante la operación de moldeo, son difíciles
10 de recubrir uniformemente, pueden serlo con la aplicación de capas de fuerte poder adherente mediante el procedimiento que se describe en la presente memoria. Incluidas en tales materiales resinosos hay resinas que teóricamente son fáciles de recubrir pero que no lo son en la práctica, entre las cuales se encuentran los materiales resinosos de acetal comercialmente obtenibles tales como
15 Celcon y Delrin, poliamidas de elevado peso molecular como nylon (Zytel) y policaprolactama (Vykan-A), poliuretanos y materiales resinosos ionoméricos como Surlyn-A que según es sabido se trata de una sal metálica de un
20 copolímero del ácido acrílico.

En cualquier caso, la superficie resinosa que se ha de cubrir ha de tener por lo menos algún hidrógeno en la cadena de carbonos de una unidad cíclica de la cadena
25 del polímero.

La primera fase o etapa del procedimiento consiste en tratar la superficie del material resinoso polimérico con una radiación ultravioleta. Esta radiación bombardea la superficie de la resina polimérica con protones

387308

21



- 5 -

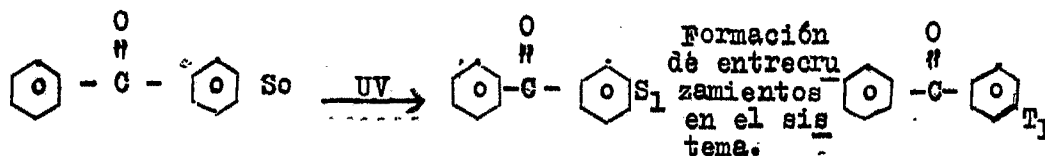
que excitan las moléculas y que provocan modificaciones químicas y electrónicas en las moléculas de la superficie. La presencia de un fotosensibilizador a la radiación ultravioleta en la superficie de la resina polimérica aumenta la efectividad de la radiación, y en su estado excitado, el fotosensibilizador interacciona con el substrato de la resina tanto para intensificar la acción entrecruzadora de la radiación como para desarrollar radicales activos o libres en las moléculas de la resina polimérica situadas en la superficie del cuerpo que se irradia. Se considera importante que los fotosensibilizadores tengan una energía en estado de triplete de 62K cal/mol. Los fotosensibilizadores preferidos son materiales de cetona, como benzofenona, acetofenona, benzoina, 2-acetonaftona y composiciones de hidrocarburos de anillos múltiples como acenagteno y fluoreno. Los hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno, tricloroetileno y cloroformo, participan en cierto modo en la generación de radicales pero producen cloruración más que entrecruzado en la superficie de la resina polimérica irradiada, y, en contraste con los fotosensibilizadores del tipo de cetona, cambian más acentuadamente la tensión superficial de humectabilidad de la superficie del cuerpo de la resina polimérica de modo que aumenta la humectabilidad. Como los fotosensibilizadores de hidrocarburo halogenado no proporcionan la fuerte acción de entrecruzado que proporciona el grupo preferido de fotosensibilizadores, los cuerpos irradiados pueden retener una capa límite débil que limita la solidez de la unión entre el reves-



timiento aplicado y la superficie tratada.

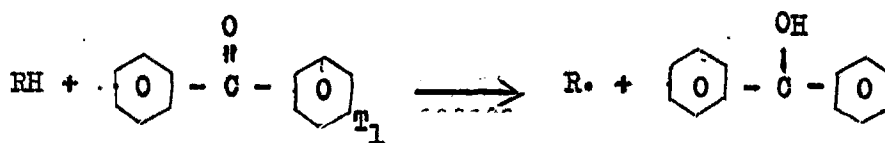
Las siguientes ecuaciones muestran la acción de entrecruzado o formación de puntos de cruce y la generación de radicales activos producidas por la radiación ultravioleta.

(1)



Esta ecuación uno ilustra que cuando se somete la benzofenona a radiación ultravioleta, se excita desde el estado de mínima energía al primer estado de singulete o simple excitado y a continuación al primer estado de triplete excitado.

(2)



Esta segunda ecuación muestra que la benzofenona en su estado de triplete actúa sobre una molécula de la superficie, por ejemplo, de un cuerpo de una resina de poliolefina indicado como RH para separar el hidrógeno de la polielefina, dejando el resto de la misma como un radical libre o activo y convirtiendo al propio tiempo la benzofenona en un radical libre con un hidróxilo.

En este momento, se producen dos tipos de reacción inducida de los radicales activos. Como se representa

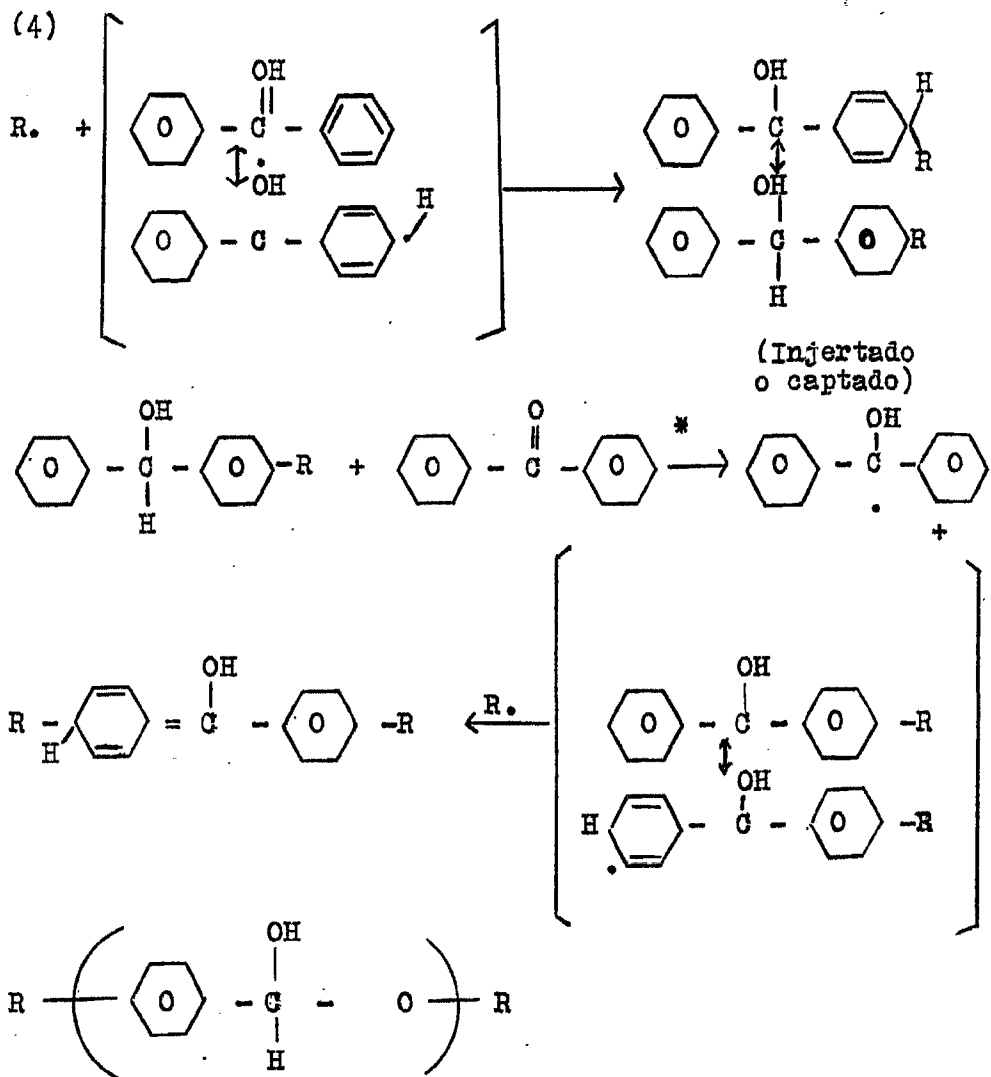


en la ecuación tercera, cuando es estéricamente posible, los radicales libres de poliolefina contiguos pueden combinarse entre si para proporcionar una acción de entre - cruzado.

5 (3)



Otro mecanismo de formación de puntos de cruce se representa en las siguientes ecuaciones



* Producto entrecruzado con ayuda de benzofenona fotoreducida.



Quando se aplican a la superficie irradiada re-
vestimientos que contienen compuestos no saturados parti-
cularmente revestimientos compuestos por monómeros con
grupos de vinilo o vinilideno, como por ejemplo, metacri-
lato de metilo, los radicales libres pueden reaccionar
5 con dichos compuestos para injertar o formar parte en ellos
y transferir la actividad del radical a las contenidas en
el cuerpo los cuales a su vez pueden reaccionar con un
nuevo compuesto.

10 Se ha comprobado también que con muchos polímeros,
como los de polietireno y los polímeros y copolímeros de
ésteres de alquilos inferiores de ácido acrílico y meta-
crílico, como por ejemplo acrilato de polimetilo o meta-
crilato de polimetilo, un radical libre puede transferir
15 su actividad al polímero de modo que, por ejemplo, el po-
límero se convierte en un radical libre capaz de interac-
cionar con otros radicales libres o con otro material po-
limerizable para efectuar un acoplamiento de dos especies
de radicales.

20 Por lo que antecede se comprenderá que la radia-
ción ultravioleta no solamente entrecruza la superficie
del cuerpo de la resina polimérica para evitar uniones
poco sólidas, sino que genera también radicales libres
en las moléculas de la superficie del cuerpo de la resina
25 y estos radicales injertan entre sí los componentes de
monómero y polímero del material de revestimiento para
producir una firme adherencia entre el material de reves-
timiento y la superficie de la resina polimérica.

La radiación ultravioleta más efectiva para ob-
tener la indicada acción se ha comprobado que es la de

387308

21



- 9 -

una longitud de onda de 2000 a 3500 Å y aún mejor de 2000 a 2800 Å. El grado de formación de puntos de cruce o generación de radicales depende de la intensidad aplicada. La concentración en superficie o el predominio de radicales "libres" o "activos" deseada para mejorar la unión del material de revestimiento con la superficie del cuerpo resinoso polimérico variará con la reactividad del material de revestimiento. Es decir, que los materiales de revestimiento que contienen menor reactividad, ya sea por su menor contenido de material monomérico o polimérico, ya por bajas concentraciones de material monomérico, necesitarán una mayor concentración de radicales libres en su superficie, porque la reacción total, producto de la concentración de radicales en la superficie de la resina polimérica y de la concentración de grupos reactivos del revestimiento, sería menor. Se comprenderá por consiguiente que se precisarán por lo menos 10.000 J/m² de radiación, y que con materiales de revestimiento menos reactivos será necesario utilizar una mayor intensidad de radiación.

Por ejemplo, lajas comerciales acrílicas con pequeñas cantidades de monómero, tales como metacrilato de metilo, ácido metacrílico, ácido acrílico, etc. las cuales por su no saturación α , β reaccionarían fácilmente con radicales libres en la superficie de la resina de polímero. Cuando todo el monómero se eliminó de la base polimérica del revestimiento, se pudieron incorporar aditivos tales como ácido acrílico u otros agentes reactivos en tales revestimientos que pueden producir nuevos injertos de radicales libres en una superficie de resina polimérica que contenga radicales libres.



Por otra parte, las pinturas de poliuretano tienen menos reactividad y requieren una concentración mayor de radicales libres en la superficie de la resina de polímero para obtener una unión sólida en un espacio práctico de tiempo.

5 El fotosensibilizador se aplica generalmente a la superficie del material en forma de solución suspendida en un disolvente volátil, en el caso de fotosensibilizadores sólidos, o en forma simplemente líquida o diluida si se trata de fotosensibilizadores líquidos. Solo un 2% en
10 peso del fotosensibilizador de la solución aplicada puede tener efectividad, pero puede también emplearse un porcentaje mayor sin resultados perjudiciales. El factor importante es la presencia del fotosensibilizador en la superficie durante la radiación ultravioleta y esto puede
15 conseguirse fundiendo y esparciendo fotosensibilizador sólido fundible en la superficie o por otros medios como espolvoreando el fotosensibilizador.

Incluso se ha comprobado que los fotosensibilizadores, especialmente los fotosensibilizadores sólidos del
20 tipo de cetona, pueden distribuirse uniformemente en el material que ha de unirse triturándolos y embutiéndolos en el material. Una parte suficiente del fotosensibilizador alcanza evidentemente la superficie por migración o por otras causas para proporcionar una acción sensibilizadora.
25 Para que tenga efectividad esta acción debería usarse por lo menos un 0,1% en peso de fotosensibilizador basado en el peso total de la composición.

Se ha observado al emplear fotosensibilizadores

387308



- 11 -

sólidos que su efectividad aumenta cuando se aplica calor suficiente para fundir el fotosensibilizador. Esto puede referirse al calor generado en el transcurso de la radiación ultravioleta. A causa de ello, es aconsejable emplear
5 fotosensibilizadores con bajo punto de fusión para facilitar la humectación del substrato por el fotosensibilizador. Desde luego, pueden emplearse mezclas de fotosensibilizadores que contengan, por ejemplo, fotosensibilizadores de alto y bajo punto de fusión o componentes que reduzcan el
10 punto de fusión del fotosensibilizador.

Cuando la superficie que se trata es de un material elastomérico, la fusión del fotosensibilizador hace que este penetre dentro del cuerpo del material, y de esta manera evita la presencia de un exceso de fotosensibilizador en
15 la superficie lo que podría formar una capa debilitada para la unión.

Una propiedad importante de la superficie preparada para ser revestida por la acción de los rayos ultravioleta, es que su capacidad para retener firmemente los revestimientos no desaparece al restregar en seco o con disolvente la citada superficie cuando tuviera que quitársele el
20 polvo u otro agente de contaminación como por ejemplo un exceso de fotosensibilizador. Esto constituye una positiva ventaja sobre superficies tratadas por otros medios, el
25 fuego por ejemplo, para prepararlas para su revestimiento.

Los ejemplos que se citan a continuación tienen por objeto facilitar la comprensión del presente invento y no están limitados a los procedimientos, materiales o condiciones expuestas en los mismos.



EJEMPLO I

Placas de polietileno de elevado grado de densidad fueron pintadas con una solución de un 2% en sólidos de benzofenona en tricloroetileno. Se dejó secar el disolvente y las placas se sometieron a una radiación ultravioleta para obtener la proporción indicada en la tabla siguiente.

La fuente de energía fué una lámpara ultravioleta dispuesta a una distancia de 8,25 cm. de las placas y que proporcionaba una potencia de radiación a dicha distancia en la superficie de las placas de 98 vatios. Después de la radiación, las superficies así tratadas fueron revestidas con una imprimación comercial de metacrilato de polimetilo y después con una capa de revestimiento encima y cada uno de estos revestimientos fué sometido durante unos 30 minutos a una acción de secado a una temperatura de 100°C. Después de ello, el revestimiento se sometió a una prueba de adherencia. Se trazaron en el revestimiento dos juegos de líneas paralelas entrecruzadas en ángulo recto, se apretó luego sobre la superficie marcada una cinta adhesiva sensible a la presión y se arrancó en ángulo recto con relación a la superficie. (Ford Motor Co., Quality Laboratory and Chemical Engineering Physical Test Methods - Ford MJS 11-1).

Los resultados se compendian en la tabla:

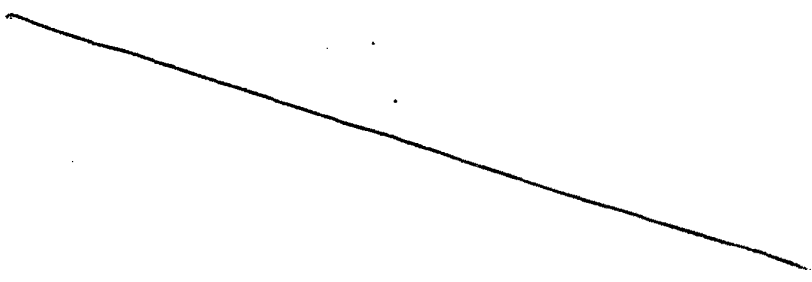




TABLA 1

Ejemplos	(J/m ²) intensidad de la irradiación.	fallo del revesti - miento %
5	1	0
	2	100
	3	100
	4	50
	5	50
	6	30
10	7	5
	8	0
	9	0
	10	0
15	11	0
	12	0
	13	0

Los ejemplos 7 al 13 que dieron un 0% de fallo del revestimiento, como asimismo se puede ver en la tabla y no acusaron la formación de ampollas después de permanecer su-
20 sumergidos en agua durante ocho días.

EJEMPLO II

Placas de copolímero de etileno y buteno-1 de ele-
vada densidad fueron revestidas o pintadas con un fotosen-
25 sibilizador en solución, es decir, una solución con un 2%
en peso de sólidos de benzofenona contenida en diversos
disolventes como se indica en la siguiente tabla y fueron
también pintadas con los propios disolventes sin interven-
ción de la benzofenona para finalidades comparativas. Se
30 sometió a las placas tratadas a una radiación ultravioleta
con la misma clase de lámpara y distancia del ejemplo I y
durante un espacio de tiempo suficiente para proporcionar
una intensidad de radiación de 34.300 J/m². Cuando se uti-
lizaron solo disolventes para tratar las placas, la radia-



ción se llevó a cabo mientras la superficie de las placas estaba aún húmeda por el disolvente. Las superficies radiadas se recubrieron con la imprimación de metacrilato de polimetilo empleada en el ejemplo I y la pintura se curó durante una hora a una temperatura de 100°C.

Los resultados de la prueba de adherencia por arranque se relacionan en la siguiente tabla.

TABLA II

	<u>Experimen-</u> <u>tación.</u>	<u>Sensibilizador</u>	<u>Fallo en la pintura</u> <u>o revestimiento - %</u>
10	1	Ninguno	100
	2	Benzofenona en acetona	0
	3	Acetona	60
	4	Benzofenona en MEK	0
15	5	Metiletilcetona	100
	6	Benzofenona en ciclohexano	0
	7	Ciclohexano	75
	8	Benzofenona en éterdietílico	0
	9	Éterdietilo	60
20	10	Benzofenona en tricloroetileno	0
	11	Tricloroetileno	0
	12	Benzofenona en alcohol etílico	0
	13	Alcohol etílico	50
	14	Benzofenona en acetato etílico	0
25	15	Acetato etílico	80

EJEMPLO III

Placas de copolímero de etileno y buteno-1 de elevada densidad fueron pintadas con una solución del 2% en peso de sólidos de benzofenona en tricloroetileno. Se



las dejó secar y se las sometió a un grado de radiación de 34300 J/m². Después de ello, se trató las superficies irradiadas del modo que se describe en la tabla que sigue a continuación. En los casos en que las placas fueron sumergidas en disolvente, se dejó secar las superficies antes de pintab-
5 las. Después de que las placas fueron tratadas según la lista indicada, se recubrió su superficie con una imprimación de metacrilato de polimetilo y se dejó la superficie durante 30 minutos a una temperatura de 100°C. Los resultados obtenidos mediante la prueba de adhesión por arranque fueron las
10 siguientes:

TABLA III

Experimen- tación.	Tratamiento post-irradiativo	fallo en la pintura - %
15	1 Inmersión en disolvente, por ejemplo, tricloroetileno	0
	2 Inmersión en disolvente, por ejemplo, cloruro de metileno	0
20	3 Inmersión en disolvente se - guido de una enérgica frotación con una toalla de papel	0
	4 Ninguno	0
	5 Fuerte frotación con una toalla de papel	0

Estas muestras no ofrecieron fallo alguno en el revestimiento o pintura después de haber permanecido las placas dentro del agua durante 15 días, como tampoco se produ-
25 jeron burbujas o ampollas.



EJEMPLO IV

Placas de polietileno de elevada densidad fueron recubiertas con una solución de un 2% en peso de sólidos de benzofenona en tricloroetileno, se dejaron secar y se

5 las expuso a una radiación ultravioleta, durante los periodos que se detallan en la tabla IV. Después de ello, se aplicaron diversas pinturas comerciales a las superficies irradiadas y se dejó curar la pintura por espacio de una

10 hora a una temperatura de 100°C. Se sometió a estas pinturas a la prueba de adherencia por arranque y los resultados fueron los siguientes:

TABLA IV.

Experimentaciones.	Enalado de irradiación en J/m ² .	Pintura	Fallo en la pintura - %	
15	1	29400	Imprimación de metacrilato de polimetileno	0
	2	58800	" "	0
20	3	29400	Capa superior de metacrilato de polimetileno con un refuerzo de pigmento metálico	100
	4	58800	" "	40
25	5	29400	Pintura acrílica con refuerzo de pigmento metálico	65
	6	29400	Pintura de uretano	100
	7	58800	"	15
	8	88200	"	0
	9	29400	Capa de imprimación acrílica	20
30	10	58800	"	0

387 308

21 5



- 17 -

Puede deducirse por dicha tabla que cuando la concentración de componentes de fácil injerto es alta, como en la imprimación con metacrilato de polimetilo, una radiación normal basta para que no se produzca ningún
5 fallo en la pintura, mientras que por el contrario un revestimiento que contenga una concentración menor de grupos reactivos, como el uretano, precisa de una radiación mayor para obtener una adhesión eficaz de la pintura.

Las muestras 1, 2, 8 y 10 que no tuvieron fallo
10 alguno en la prueba de adhesión por arranque, tampoco tuvieron fallo en la pintura ni se produjo formación de ampollas después de permanecer en agua durante siete días.

EJEMPLO V.

Varias placas de elevada densidad de polietileno
15 y propileno, con y sin refuerzo de fibras de vidrio, fueron revestidas con una solución del 2 % de bencofenona en tricloroetileno. Después de la evaporación del disolvente del revestimiento, fueron sometidas a radiación ultravioleta para alcanzar las proporciones de irradiación
20 que figuran en la siguiente tabla. Después de ello, se aplicaron a la superficie irradiada imprimaciones comerciales y pinturas, o solo pinturas, como se indica en la referida tabla, y se dejó curar las pinturas durante una hora, a una temperatura de 100° C. En los casos en que
25 se aplicó imprimación y pintura, cada revestimiento se dejó curar por espacio de una hora a una temperatura de 100°C. Las aplicaciones de pintura fueron comprobadas por medio de la prueba de adhesión por arranque y los resultados se mencionan también en la repetida tabla.



TABLA V

<u>Experimen- taciones.</u>	<u>Substrato</u>	<u>Intensidad de irradiación en J/m²seg.</u>	<u>Pintura</u>	<u>Fallo en la pintura ra. %</u>	
5	1	Polipropileno	14700	Imprimación de me- tacrilato de poli- metilo y revesti- miento final o su- perior de metacrí- lato de polimetilo con pigmentación metálica	0
10	2	"	29400	"	0
	3	"	0	"	100
	4	"	14700	Imprimación de me- tacrilato de po- limetilo	0
	5	"	29400	"	0
15	6	"	14700	Capa o revesti- miento superior de metacrilato de po- limetilo	2
	7	"	29400	"	0
	8	"	14700	Imprimación acrí- lica	3
	9	"	29400	"	0
20	10	"	0	"	100
	11	"	14.700	Capa superior de metacrilato de polimetilo	3
	12	"	29400	"	0
	13	"	0	"	100
25	14	"	14700	Pintura de poliu- retano	100
	15	"	29400	"	100
	16	"	0	"	100

387 308

21



- 19 -

	17	Poliétileno de elevada densidad	29400	Imprimación de metacrilato de polimetilo y capa superior de metacrilato de polimetilo con pigmentación metálica	0
5					
	18	"	0	"	100
	19	"	88200	Pintura de poliuretano	0
	20	"	0	"	100
	21	"	58800	Imprimación acrílica	0
10	22	"	0	"	100
	23	Poliétileno de elevada densidad reforzado con fibras de vidrio	29400	Imprimación de metacrilato de polimetilo y revestimiento superior de metacrilato de polimetilo con pigmentación metálica	0
15					
	24	"	58800	Imprimación de metacrilato de polimetilo	0
	25	"	0	"	100
	26	"	88200	Pintura de poliuretano	0
	27	"	0	"	100
20	28	"	58800	Imprimación acrílica	0
	29	"	0	"	100
	30	Poliétileno de elevada densidad reforzado con un 30% de fibras de vidrio.	29400	Imprimación de metacrilato de polimetilo y revestimiento superior de metacrilato de polimetilo con pigmentación metálica	0
25					
	31	"	58800	Imprimación de metacrilato de polimetilo	0
	32	"	0	"	100
	33	"	88200	Pintura de poliuretano	0



	34	Poliétileno de elevada densidad reforzado con un 30% de fibras de vidrio	0	Pintura de poliuretano	100
5	35	"	58800	Imprimación acrílica	0
	36	"	0	"	100

EJEMPLO VI.

Placas de polietileno fueron pintadas con una solución de un 2% de benzofenona en etilmetil cetona; se dejaron secar y se sometieron a radiación ultravioleta hasta alcanzar las intensidades que figuran en la siguiente tabla. Después de ello, se frotó la superficie de una de las placas con ácido acrílico. Cada placa fué revestida de una capa de metacrilato de polimetilo. En una de las experimentaciones se añadió la décima parte de un gramo de una solución al 70% de ácido acrílico en etilmetilcetona a un gramo de una pintura de metacrilato de polimetilo. Las superficies revestidas fueron curadas durante 20 minutos a una temperatura de 68 a 71° C, y se las sometió luego a la prueba de adhesión por arranque. Es de notar, que mientras una intensidad de radiación de 34.300 J/m² proporcionó suficientes radicales libres activos en la superficie irradiada para combinar con los grupos injertables de la pintura de metacrilato de polimetilo, una radiación de solo 19600 J/m² no bastó para proporcionar el número necesario de radicales libres, como puede verse por el gallo de un 50% en el experimento núm. 2. La disposición de ácido acrílico en la cara intermedia, entre la superficie irradiada y la pintura, bien sea por causa de una frotación



preliminar con ácido acrílico o por la inclusión de una solución al 70% de ácido acrílico en etilmetil cetona en la pintura, proporciona los grupos suficientes para cooperar con los radicales libres en la superficie irradiada para obtener un 0% de fallo en la pintura.

TABLA VI

10	<u>Experi-</u> <u>mentación</u>	<u>Substrato</u>	<u>Intensi-</u> <u>dad de irra-</u> <u>dación en</u> <u>J/m²</u>	<u>Prepara-</u> <u>ción adi-</u> <u>cional de la</u> <u>superfi-</u> <u>cia.</u>	<u>Pintura</u>	<u>fallo</u> <u>en la</u> <u>pintu-</u> <u>ra %</u>
	1	Poli-etileno	34.300	Ninguna	Metacrila- to de poli- metilo	0
	2	"	19600	"	"	50
	3	"	19600	(A) <u>prota-</u> <u>ción con</u> <u>ácido acrí-</u> <u>lico</u>	"	0
15	4	"	19600	Ninguna	(B) metacri- lato de po- limetilo con ácido acrí- lico	0

20 Las muestras 1-4 fueron curadas durante 20 minutos, a una temperatura de 68 a 71° C.

(A) Solución al 70% de ácido acrílico en MEK.

(B) Hecho disolviendo una décima parte de un gramo de una solución al 70% de ácido acrílico en MEK en un gramo de la pintura de metacrilato de polimetilo.

21

EJEMPLO VII

Placas hechas de diversas resinas, como se indica en la siguiente tabla, fueron pintadas con una solución de un 2% en peso de benzofenona en tricloroetileno; se las dejó luego secar y se las sometió a continuación a

30



radiación ultravioleta hasta alcanzar los grados de irradiación que figuran en la indicada tabla. Las superficies de las placas fueron entonces revestidas con una imprimación de metacrilato de polimetilo y curado durante una hora a una temperatura de 100°C. Las superficies revestidas fueron sometidas a la prueba de adhesión por arranque con los resultados que se dan en la siguiente tabla.

TABLA VII

<u>Experi- mentación</u>	<u>Resina</u>	<u>Intensidad de irradiación en J/m²</u>	<u>Fallo en la pintura - %.</u>
1	Acetal	0	100
2	"	25800	0
3	Policapro- lactama	0	100
4	"	25800	0
5	Poliamida	0	100
6	"	25800	0

Las muestras 2, 4 y 6, que dieron 0% de fallo en la pintura en la prueba de adhesión por arranque, presentaron igualmente el mismo porcentaje de fallo en la pintura y ninguna formación de ampollas o burbujas después de una inmersión en agua de 10 días.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

- 1.- Procedimiento para la obtención de un nuevo recubrimiento para superficies de resinas destinado a recubrir una resina polimérica cuya cadena de carbonos tiene por lo menos algún hidrógeno en una unidad cíclica de

h



la cadena polimérica, teniendo dicha resina una tensión crítica superficial de humectación no mayor de 35 dinas por centímetro, y que comprende las fases de proporcionar un fotosensibilizador que tiene una energía en estado de triplete de por lo menos unos 62K cal/mol en la superficie que ha de cubrirse de este material polimérico y de irradiar dicha superficie con rayos ultravioleta en una proporción de 2000 Å a 3500 Å aproximadamente, para generar radicales libres en las moléculas de la superficie de dicho material polimérico, caracterizado por la aplicación a dicha superficie de una composición re-vestidora que comprende grupos que se injertan en las moléculas de la superficie en las cuales se han generado por radiación los radicales libres.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el fotosensibilizador es un componente del grupo compuesto por fotosensibilizadores de cetona y de fotosensibilizadores de compuestos de hidrocarburos de anillos múltiples.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la radiación aplicada a la superficie de dicha resina es de por lo menos 10.000 J/m² en una longitud de onda de 2000 a 2800 Å aproximadamente, y porque dicha resina es un miembro de un grupo formado por polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno, copolímeros de propileno, fluoruro de polivinilo y fluoruro de polivinilideno.

Af.



4.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la composición de revestimiento comprende por lo menos un 0,1 % en peso de un monómero polimerizable que tiene un radical de vinilo o vinilideno.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la composición revestidora comprende un miembro del grupo formado por polímeros y copolímeros de ésteres de alquilo inferiores de ácido acrílico y ácido metacrílico.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se deposita sobre la superficie que ha de revestirse, antes de aplicar la composición revestidora, un monómero polimerizable que tiene un radical de vinilo o de vinilideno.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque dicho material monomérico es un miembro del grupo compuesto por ácido acrílico y ácido metacrílico.

20 8.- Procedimiento para la obtención de un nuevo recubrimiento para superficies de resinas.

Esta memoria consta de veinticuatro páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 21 de Diciembre de 1970.

P. A.

JOAQUIN BOLIBAR

P. P.