

410622

PATENTE DE INVENCION

Ref. 29785.

F.E. 27.2-75

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08J

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES  
DE ARTICULOS FABRICADOS DE MATERIAL PLASTICO.

*Solicitante:* A/S NUNC, entidad danesa, residente en Algade 8,  
4000 Roskilde, Dinamarca.

La presente invención se refiere a un procedimiento para perfeccionar las propiedades superficiales de un artículo fabricado a partir de material de plástico.

5. En las últimas décadas, los materiales de

410622



plástico han encontrado un amplio empleo para la producción de numerosos artículos que se fabricaban anteriormente de metales, vidrio, fibras naturales, etc.

5. No obstante, la naturaleza hidrófoba de las superficies de la mayoría de los artículos de plástico ha evitado la total utilización de las propiedades, de otro modo valiosas, de los materiales de plástico en diversos campos.

10. Así, aunque las fibras sintéticas tienen un campo extenso de utilización dentro de la industria textil, la naturaleza hidrófoba de las superficies de dichas fibras ha evitado que reemplazen totalmente a las fibras naturales, especialmente en artículos que, en su uso, están en contacto con la piel.

15. Asimismo, en el campo científico y médico el empleo de materiales de plástico se ha visto restringido por la naturaleza hidrófoba de los materiales de plástico.

20. Los materiales de plástico, por ejemplo fabricados a partir de poliestireno, son insatisfactorios para el cultivo de células y tejidos vivos de animales o humanos porque sus propiedades superficiales evitan que los líquidos que tienen elevadas tensiones superficiales, especialmente las soluciones acuosas, se adhieran a las superficies. Además, las células y tejidos vivos no pueden desarrollarse como una capa monocelular sobre la superficie de dichos artículos, sino que se abarquillan, formando protuberancias que no se pueden examinar debidamente.

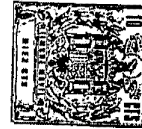
25. Se ha intentado mejorar las propiedades superficiales de los artículos de plástico para su empleo en

30.



5. el campo médico, sometiendo dichos artículos a una fuerte irradiación para obtener una dosis de radiación de por lo menos cinco mega-radios. No obstante, en la práctica se necesita una dosis de radiación de aproximadamente 10,5 mega-radios y aun cuando se emplea dicha elevada dosis de radiación se ha podido averiguar que es difícil obtener resultados reproducibles.
10. Actualmente se ha descubierto que la superficie de los artículos de plástico se puede hacer hidrófila por un proceso que ni siquiera exige irradiación y que si se emplea radiación, necesita entonces una dosis de radiación mucho menor que con el método anterior a este invento. Además, el nuevo método ofrece la obtención de resultados reproducibles. El método del invento comprende la
15. etapa de tratar las superficies de dicho artículo de plástico con un medio que contiene radicales libres capaces de reaccionar con el material de plástico para introducir grupos hidrofílicos en la capa superficial de dicho artículo.
20. En la práctica, el artículo de plástico que se ha de modificar se puede poner en contacto con un medio que contenga compuestos químicos capaces de formar radicales libres, después de lo cual el proceso de formación de radicales libres se inicia por reacción química o
25. por irradiación. El proceso de formación de radicales libres inducido químicamente puede ser de varios tipos dependiendo del compuesto químico empleado. Así, si el compuesto químico capaz de formar radicales libres es  $H_2O_2$  en forma de una solución, se puede efectuar la generación
30. de radicales libres, v.g.  $OH^{\cdot}$  añadiendo una solución de

410622



sal ferrosa ácida.

5. Cuando se emplea una solución de  $H_2O_2$ , con una concentración de aproximadamente un 3 %, el artículo de plástico se sumerge preferiblemente en una mezcla de dicha solución y una solución de sal ferrosa ácida, y la mezcla se calienta después a una temperatura de aproximadamente  $50^\circ C$ . por espacio de media hora.

10. Cuando se inicia la reacción formadora de radicales libres por irradiación se puede emplear agua como el compuesto químico formador de radicales libres. El agua se puede pulverizar sobre el artículo en forma de una delgada capa, o el artículo o una parte del mismo se puede recubrir con una capa más espesa de agua, v.g., del orden de 5 mm. Si se pulveriza una película de agua sobre un artículo de plástico fabricado a partir de poliestireno y con una temperatura de aproximadamente  $25^\circ C$ , una dosis de radiación de aproximadamente 7 mega-radios ha demostrado ser satisfactoria para hacer que la superficie sea hidrófila. En el caso de que el agua forme una capa de un espesor de aproximadamente 5 mm, una dosis de radiación de 7 mega-radios ha demostrado ser también satisfactoria.

20. El medio empleado en el método del invento puede ser líquido o gaseoso. Si se emplea un medio líquido, es preferible que sea un medio acuoso, pero también se pueden emplear disolventes distintos al agua.

25. En una modalidad particularmente preferible del método del invento, el artículo de plástico que se ha de modificar se expone a la acción de luz ultravioleta en presencia de agua y oxidante y preferiblemente a una lon-

30.



gitud de onda próxima a la del máximo de absorción del material de plástico en tratamiento.

5. El oxidante empleado es preferiblemente oxígeno gaseoso, por ejemplo oxígeno atmosférico. Cuando un artículo de plástico se expone a luz ultravioleta en presencia de agua y oxígeno, se forman grandes cantidades de ozono. Parece ser que el ozono es un compuesto intermedio importante en la reacción con el material de plástico y, para aumentar la cantidad de ozono formado, es preferible comenzar la operación de la lámpara de rayos ultravioletas algún tiempo antes que se inicie el tratamiento del artículo de plástico.

10. El ozono se descompone por irradiación con una eficacia cuántica de 0,62 moles de ozono por unidad cuántica de luz. La presencia de agua aumenta la eficacia cuántica notablemente.

15. Cuando se irradia una mezcla de ozono y agua, se puede observar la formación de radicales hidroxilos libres. Estos radicales hidroxilos se forman como resultado de la descomposición del ozono en una molécula de oxígeno y un átomo de oxígeno, cuyo átomo reacciona con agua para formar dos radicales hidroxilos.

20. Se supone que entonces tiene lugar una de las reacciones siguientes:

25. 1. Algunos de los radicales hidroxilos reaccionan directamente en el material de plástico para formar un producto hidrófilo. Cuando se trata de poliestireno, los radicales hidroxilos reaccionan con una forma particularmente reactiva del poliestireno formada como resultado de la exposición a la luz ultravioleta. No obstante,

30.



se ha descubierto que también tiene lugar una reacción con el poliestireno aun cuando el poliestireno no se haya convertido a dicha forma reactiva.

5.

2. Los radicales hidroxilos se vuelven a combinar en pares para formar peróxido de hidrógeno que también se descompone cuando se irradia para formar radicales hidroxilos que entonces pueden reaccionar con el material de plástico.

10.

En otra modalidad de preferencia del invento, el oxidante es peroxidisulfato potásico que se descompone cuando se somete a la influencia de luz ultravioleta para formar radicales de iones de sulfato. Los radicales de iones de sulfato reaccionan entonces con agua para formar radicales hidroxilos que pueden reaccionar entonces con el material de plástico.

15.

En caso de que el artículo que se ha de tratar se fabrique de poliestireno, el tratamiento de los artículos de poliestireno se lleva a cabo preferiblemente en aire atmosférico saturado de agua y a una longitud de onda de 254 m $\mu$ .

20.

Cuando se emplea una lámpara ultravioleta de mercurio de baja presión de 15 V, se obtiene un efecto notable en un periodo de tiempo de aproximadamente 2,5 minutos.

25.

La naturaleza hidrófila de las superficies de los artículos de plástico que se han tratado por el procedimiento del invento se evidencia por el hecho de que el ángulo entre la superficie del agua y la superficie de dichos artículos de plástico, a los que se ha aplicado el agua, es casi de cero. Cuando dicho ángulo tiene un valor

30.

410622



superior a cero, la superficie es más o menos hidrófoba.

El método del invento es particularmente idóneo para modificar las superficies de artículos fabricados a partir de poliestireno. No obstante, también se obtienen resultados satisfactorios con artículos fabricados de poliamidas, por ejemplo nilón y policarbonatos.

5.

A continuación se describe el ejemplo con mayor detalle, tomando como referencia los ejemplos que siguen.

10.

EJEMPLO 1

Una mezcla de 25 cm<sup>3</sup> de FeSO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en una concentración de 0,1 m, se mezcló con 2 cm<sup>3</sup> de una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %). Un artículo de poliestireno se sumergió en dicha mezcla y la mezcla se calentó a 50° C. por espacio de media hora. Después de este tratamiento la superficie era hidrófila.

15.

EJEMPLO 2

Se pulverizó agua sobre una superficie de un artículo de poliestireno y el artículo se irradió ulteriormente a temperatura ambiente para obtener una dosis de radiación total de 7 mega-radios. Con este tratamiento se obtuvo una superficie hidrófila.

20.

EJEMPLO 3

Se introdujeron 25 cm<sup>3</sup> de una solución H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 %) en un plato de poliestireno que tenía un diámetro de 9 cm, para formar una capa de 5 mm sobre el fondo de dicho plato. Después el plato se irradió para obtener una dosis de radiación  $\gamma$  de 0,8 mega-radios. La superficie del plato de poliestireno se volvió hidrófila.

25.

30.

EJEMPLO 4

410622



5. Se introdujeron platos de poliestireno rociados de agua en un chorro de aire atmosférico saturado de agua a 40° C. y se irradiaron mediante una lámpara de rayos ultravioletas que emitía luz a una longitud de onda predominante de 254 m $\mu$  durante 3 minutos. La superficie así tratada era hidrófila. Un espectro ESCA de la superficie demostró que contenía oxígeno.

EJEMPLO 5

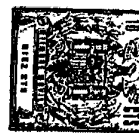
10. Se introdujeron platos de poliestireno en un chorro de SO<sub>2</sub> saturado de agua y O<sub>2</sub> saturado de agua en una relación molar de 1:1. Los artículos se irradiaron entonces a una temperatura de 40° C. mediante una lámpara de rayos ultravioletas que emitía luz a una longitud de onda predominante de 254 m $\mu$ .

15. Para investigar los cambios de las superficies de dichos artículos por medio de un espectrómetro ESCA, se continuó la irradiación por espacio de 1,75 horas. Después de este tratamiento la superficie era hidrófila.

20. Los cambios efectuados sobre las propiedades superficiales se evidencia por el espectro ESCA que muestra que la relación molar del oxígeno al azufre en la capa superficial es de 3:1. Sobre la base de dicho espectro se puede llegar también a la conclusión de que se ha introducido azufre como componente sobre los átomos de carbono. Una cresta de azufre a 168,5 eV indica una valencia de azufre elevada que sugiere que el azufre se ha introducido en forma de un grupo de ácidos sulfónicos.

25. EJEMPLO 6

30. Un plato de poliestireno se llenó con una so-



lución al 4 % de 4-vinilpiridina, en ácido clorhídrico acuoso de 0,5 M. El plato se sometió entonces a luz ultravioleta a una temperatura de aproximadamente 40° C.

5. Se continuó la irradiación por espacio de una hora para permitir un examen del material superficial con un espectrómetro ESCA.

La espectroscopia ESCA demuestra que este tratamiento introduce nitrógeno en la superficie del material de poliestireno.

10. EJEMPLO 7

Una placa de nilón rociada de agua (Ultramid B3K (BASF) a base de caprolactama (Nilón-6)) se introdujo en un chorro de aire atmosférico saturado de agua a 35° C y se irradió mediante una lámpara de rayos ultravioletas que emitía luz a una longitud de onda predominante de 254 m $\mu$  durante 65 minutos. La superficie así tratada era hidrófila.

15.

EJEMPLO 8

Una placa de nilón rociada de agua (Maranyl F 103 (ICI) a base de caprolactama (Nilón-6)) se introdujo en una corriente de aire atmosférico saturado de agua a 35° C. y se irradió mediante una lámpara de rayos ultravioletas que emitía luz a una longitud de onda predominante de 254 m $\mu$  durante 65 minutos. La superficie así tratada era hidrófila.

20.

25.

EJEMPLO 9

Una placa de policarbonato rociada de agua (Makrolon (Bayer) a base de bisfenol) se introdujo en un chorro de aire atmosférico saturado de agua a 35° C. y se irradió mediante una lámpara de rayos ultravioletas

30.

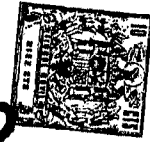


que emitía luz a una longitud de onda predominante de 254 m $\mu$  durante 65 minutos. La superficie así tratada era hidrófila.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
10. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patentes, presentadas en Inglaterra, con fechas 14 de enero de 1972 y 14 de agosto de 1972, bajo los números 1818/72 y 37885/72, respectivamente; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE ARTICULOS FABRICADOS DE MATERIAL PLASTICO; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para mejorar las propiedades superficiales de artículos fabricados de material plástico, caracterizado porque comprende la etapa de tratar la superficie de dicho artículo con un medio que contiene radicales libres capaces de reaccionar con dicho material de plástico, para introducir grupos hidrófilos en las capas superficiales de dicho artículo.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies de dicho artículo de plástico se ponen en contacto con un medio que contiene
- 25.
- 30.

Rey



un primer compuesto químico capaz de formar radicales libres y un segundo compuesto químico capaz de reaccionar con dicho primer compuesto químico para formar dichos radicales libres.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho medio contiene peróxido de hidrógeno y un agente reductor.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho artículo de plástico se sumerge en dicho medio.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies de dicho artículo de plástico se ponen en contacto con un medio que contiene un compuesto químico capaz de formar radicales libres cuando se irradian y porque dicho medio se somete a irradiación.

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho artículo de plástico se pone en contacto con un medio que contiene un oxidante y agua y porque dicho medio se somete a irradiación ultravioleta.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el medio empleado es un medio gaseoso que contiene vapor de agua y oxígeno.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el medio empleado es un medio gaseoso que contiene dióxido de azufre, oxígeno y agua.

9.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el medio empleado comprende una solución acuosa de 4-vinilpiridina.

30. 10.- Procedimiento según la reivindicación 5,

Rg



caracterizado porque dicho articulos de plásticos se pone en contacto con un medio que contiene oxígeno y agua y porque dicho medio se somete a radiación  $\gamma$ .

5.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo de plástico se fabrica de un material de plástico elegido del grupo consistente en poliestireno, poliamida y policarbonato.

10.

12.- Procedimiento para mejorar las propiedades superficiales de artículos fabricados de material plástico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30 MAR. 1973

Madrid,

15.

A/S NUNC.

L. GOMEZ ACEBS Y MUÑOZ  
D. P. Firmador L. Gacto Forador