

REF: 1749-249

19



Nº 420.909

Int. Cl: B29G , C09J

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: VAESSIN-SCHOEMAKER HOLDING B.V.

RESIDENCIA: Singel 5. DEVENTER, Holanda.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA UNIR UN ELEMENTO DE
POLIOLEFINA A UN SEGUNDO ELEMENTO".

Prioridad: Patente holandesa n.º 7216086 del 28-11-72

ES



1 Es conocida la dificultad de obtener una adhesión
técnicamente aceptable entre las superficies de un substrato
y una poliolefina, como las de polietileno, polipropileno y
mezclas y copolímeros de los mismos. Esto es aplicable tan-
5 to a los tipos de baja como de alta densidad.

Pero frecuentemente se presenta la necesidad de ob-
tener una combinación de las conocidas e interesantes propie-
dades de las poliolefinas, como su estabilidad bajo las con-
diciones atmosféricas y especialmente su gran resistencia a
10 una amplia variedad de sustancias químicas, con las obtenidas
mediante otros polímeros tales como poliamidas, poliuretanos
y posiblemente poliésteres reforzados con fibra de vidrio.

Se ha propuesto activar las superficies de las po-
liolefinas mediante descargas eléctricas, tratamiento con una
15 llama directa o agentes oxidantes. Estos procedimientos han
sido aplicados especialmente en la manufactura de filmes es-
tratificados. De esta manera, se han unido entre sí las super-
ficies de los filmes de polialqueno y de poliéster mediante
20 la acción sobre el filme de polialqueno de una llama directa,
una descarga de corona o soluciones o dispersiones de agen-
tes oxidantes como perborato sódico, ácido crómico y persulfa-
tos. También se conoce la forma de activar la superficie de
los filmes de polietileno por tratamiento con trifluoruro de
25 boro, ácido sulfúrico fumante, dióxido de azufre o lejía ca-
liente.

Estos procedimientos, sin embargo, todavía presen-
tan importantes inconvenientes. Especialmente en la manufactura
de artículos de tamaño relativamente grande y constituidos por
30 capas de plástico estratificado relativamente gruesas, como
ocurre en los elementos de construcción pero todavía más en



1 los grandes objetos huecos, como contenedores, tanques, tube-
rías y dispositivos de embalaje rígidos y huecos, es extraor-
dinariamente difícil activar toda la superficie que ha de ser
estratificada de tal manera que se garantice una adhesión uni-
5 forme y adecuada a la superficie de la próxima capa.

En estos casos, especialmente cuando se trata de con-
tenedores voluminosos con una capacidad desde 0,1 a 100 m³,
existe la posibilidad de que aparezcan diferencias y se pro-
duzcan fallos locales prematuros en la adherencia entre ca-
10 pas adyacentes. Estos fallos son especialmente frecuentes
cuando se emplean soluciones o dispersiones de agentes oxidan-
tes que normalmente son muy difíciles de distribuir uniforme-
mente sobre una superficie y con estos métodos casi siempre
se obtiene una superficie que no está activada en todos sus
15 puntos en el mismo grado. Además, la experiencia indica que
los estratificados obtenidos por encolado según este método
poseen una resistencia inferior a los líquidos, especialmente
al agua y a las soluciones acuosas, a temperaturas elevadas.

Un objeto de esta invención es proporcionar grandes
20 objetos, tales como elementos de construcción y especialmente
grandes contenedores huecos, constituídos esencialmente por
un material termoplástico, en el que las superficies de los
objetos de poliolefina están integral y uniformemente adheri-
das a unas superficies polares, por ejemplo superficies de po-
25 liamidas, uretanos y poliésteres, mediante una capa o filme
intermedio de poliolefina, ligeramente oxidada y fácilmente
fusible.

Otro objeto de esta invención es proporcionar una
30 capa continua de poliolefina oxidada.

Además, la invención también proporciona un método



1
5
10
15
20
25
30

para combinar superficies termoplásticas polares con superficies termoplásticas no polares, especialmente superficies de polietileno, mediante un procedimiento de sinterización en el que el artículo de interés es producido por calentamiento indirecto del material termoplástico de base en un molde, seguido de cubrimiento de la superficie interna del artículo así formado con un filme de una poliolefina ligeramente oxidada, especialmente de polietileno ligeramente oxidado y finalmente con una tercera capa de un termoplástico sinterizable, entendiéndose que la primera y la tercera capa pueden ser de polaridad diferente, en el sentido del material polar combinado con un material no polar.

La invención se basa en el descubrimiento de que puede obtenerse una poliolefina uniformemente oxidada con un contenido muy bajo de oxígeno mediante oxidación de la poliolefina en polvo en un medio gaseoso o líquido. Esta oxidación puede realizarse, por ejemplo, por acción de un gas conteniendo oxígeno molecular, como aire u oxígeno puro, durante un corto periodo de tiempo, del orden de una hora o menos, y a una temperatura moderada, preferiblemente entre la temperatura ambiente y 100°C. También se puede utilizar un medio oxidante líquido, por ejemplo una solución de bicromato potásico. El tamaño de partículas del polvo debe estar comprendido predominantemente entre 1 y 1000 micras y preferiblemente entre 50 y 500 micras. El material de base para la oxidación debe ser una poliolefina de peso molecular moderado, con un índice de fluidez de 1 a 30 aproximadamente y preferiblemente de 2 a 20. El polvo ligeramente oxidado se extiende sobre la superficie termoplástica que ha de ser adherida a otra superficie termoplástica. Sin agregar ningún disolvente y des



1 pués de extender hasta formar una capa uniforme, se aplica
calor para formar una capa fluida continua sobre la superfi-
cie termoplástica. La superficie libre de dicha capa puede
combinarse con otra capa termoplástica estando todavía calien-
5 te, ya sea directamente o después de enfriar y recalentar.

La capa de poliolefina ligeramente oxidada se adhie-
re muy bien a una superficie poliolefínica y puede servir tam-
bién para unir la superficie de una capa o retículo de polia-
mida, poliuretano o poliéster a dicha superficie poliolefínica.

10 Se ha propuesto preparar un polietileno oxidado
con propiedades adhesivas mejoradas pero, en el caso conoci-
do, el material de base está constituido por un polietileno
que puede ser un polvo, con un índice de fluidez prácticamen-
te cero, contrariamente a esta invención en la que se utili-
15 za un polietileno normal con un índice de fluidez de 1 a 30.
Este polietileno, según la técnica conocida, no sirve para es-
te fin. Un producto de oxidación del polietileno de la técni-
ca conocida, con un índice de fluidez de 0,7, forma filmes
que, a la temperatura ambiente, son "débiles y frágiles" y no
20 pueden ser doblados hasta 180° ni siquiera una vez sin que-
brarse. La causa de este comportamiento es que el producto
con un índice de fluidez cero tiene un peso molecular extraor-
dinariamente alto y, por lo tanto, tiene que ser oxidado bas-
tante intensamente para obtener un producto final utilizable.
25 Esta intensa oxidación, cuando se aplica a un polietileno pro-
cesable normal, conduce a productos con un índice de fluidez
extraordinariamente alto que son frágiles y no forman una pe-
lícula adherente. Han perdido sus propiedades elásticas por
completo. La determinación del índice de fluidez está descri-
30 ta en la especificación ASTM D 1238-52T.



1 El polvo de polietileno ligeramente oxidado emplea-
do de acuerdo con esta invención puede obtenerse calentando
el polietileno en polvo en una atmósfera inerte a una tempera
tura de unos 90°C y, mientras se mantiene esta temperatura,
5 haciendo pasar aire a través del polvo durante un periodo de
unos 10 a 40 minutos. También es posible hacer pasar oxígeno
puro a través del polietileno en polvo pero, en este caso, es
preferible limitar la temperatura y el tiempo a unos valores
inferiores respectivamente a unos 50°C y unos 15 minutos. Des
10 pués de enfriarlo, el polvo se distribuye uniformemente sobre
la superficie de polietileno y se forma con el mismo una capa
o película continua que cubre uniformemente a la superficie
de polietileno, mediante la acción del calor.

15 Este calor puede ser suministrado desde cualquier
fuente conocida y por cualquier método conocido. Así, el calor
puede ser conducido a través de una placa metálica junto a la
cual se encuentra la superficie de polietileno que ha de ser
activada, por irradiación directa del polvo, por introducción
20 del filme de polietileno o de la lámina de polietileno cubier
ta con el polvo ligeramente oxidado a través de rodillos o tan
bores calientes, por calefacción por inducción, por calefac
ción eléctrica capacitativa o mediante una corriente de gas
caliente o en una estufa.

25 También es posible suspender el polietileno en pol
vo en un líquido oxidante, como ácido nítrico o bicromato áci
do sódico y, si es necesario, calentar esta dispersión para
oxidar uniformemente el polvo.

30 En todos los casos, el grado de oxidación debe ser
limitado ya que, de otra forma, el polvo no formaría por fu
sión una capa o película coherente.



1 Pueden producirse elementos de construcción por
medios conocidos que comprenden rodillos o cintas transporta
doras sin fin que pueden formar parte integrante del sistema
de calefacción en el que el polietileno en polvo ligeramente
5 oxidado sobre una superficie de polietileno subyacente es
alimentado a través de rodillos o tambores calientes.

A la capa formada a partir del polvo fundido lige-
ramente oxidado y después de enfriarla parcial o totalmente
o no enfriarla, puede unirse un filme o lámina de un mate-
10 rial polar o bien, alternativamente, una capa o filme de la
misma poliolefina o de una poliolefina de un color diferente
y/o de un punto de fusión más elevado.

Agregando un agente espumante a la poliolefina en
polvo ligeramente oxidada, este polvo puede formar una capa
15 espumada de especial utilidad para servir, de acuerdo con es-
ta invención, como vehículo de unión entre dos capas con coe-
ficientes de expansión térmica diferentes. De esta manera,
puede producirse un estratificado de materiales con coeficien-
tes de expansión térmica diferentes que presenta una deforma-
20 ción considerablemente reducida cuando se somete a tempera-
turas elevadas o de bajas a muy bajas.

La próxima capa también puede ser aplicada por mé-
todos de pulverización o fusión o similares. Por ejemplo,
25 mediante estos métodos puede aplicarse una capa de poliure-
tano o una capa de poliéster reforzado con fibra de vidrio o
por otros medios.

La capa de unión formada con la poliolefina en pol-
vo ligeramente oxidada debe tener preferiblemente un espesor
30 de 0,5 mm como mínimo. El límite superior es más difícil de
establecer pero, para la mayoría de las aplicaciones, es del



1 orden de 10 mm. Para espesores todavía mayores, sería recomen-
dable agregar un agente reticulante, por ejemplo un peróxido.

5 La capa ligeramente oxidada puede ser utilizada co-
mo tal para aumentar la capacidad de impresión de las superfi-
cias de polietileno.

10 En el caso de objetos huecos, el proceso de moldeo
por sinterización para los materiales termoplásticos - cono-
cido e ilustrado, por ejemplo, por la patente estadounidense
3.455.483 - es especialmente adecuado para la conformación
de artículos termoplásticos que poseen la superficie de poli-
alqueno que ha de ser activada, así como la capa o película
activante.

15 De acuerdo con este procedimiento, la capa o pelícu-
la activante puede formarse antes o después del moldeo del
cuerpo de polialqueno.

20 Mediante esta sinterización en un molde o sobre una
superficie metálica plana también es posible formar elementos
de tamaño mayor y unir estos elementos en una fase posterior
o en la misma fase formando objetos de un volumen incluso ex-
traordinariamente grande. De esta manera, pueden construirse
tanques de almacenamiento con una capacidad de 1000 m³ o más,
uniendo estos elementos por métodos conocidos, entre los que
se incluyen la soldadura.

25 El grado de oxidación del polietileno en polvo es-
tá determinado, por una parte, por su índice de fluidez que
preferiblemente debe estar comprendido entre alrededor de 2
y 20 y, por otra parte, por el requisito de que el polietile-
no en polvo oxidado tiene que ser aplicado por fusión con for-
mación de una película cuando se calienta.

30 Se ha encontrado que una oxidación demasiado inten-



1 sa del polietileno en polvo no da lugar a un producto final
que pueda ser sinterizado formando una capa o película cohe-
rente.

5 El grado adecuado de oxidación del polietileno en
polvo puede ser determinado fácilmente extendiendo el polvo
uniformemente hasta un espesor de alrededor de 1 mm sobre una
superficie plana y lisa, preferiblemente de aluminio pulimen-
tado. Cuando después se aplica calor, el polvo debe fundir
10 formando una capa coherente a una temperatura inferior a unos
150°C. El tamaño de partículas del polialquileno que ha de
ser oxidado debe estar comprendido preferiblemente entre 0,25
y 0,40 mm. El polialquileno en polvo también puede ser disper-
sado en un medio oxidante, por ejemplo una solución de bicro-
mato, ácido sulfúrico concentrado o una solución de persulfa-
to, en el cual se calienta hasta que se ha alcanzado el gra-
do de oxidación deseado. Después el polvo se separa de la dis-
persión por filtración o puede ser lavado - con agua y/o un
disolvente orgánico volátil como acetona, metil-etil-cetona
o alcohol - y posteriormente secado.

20 Los siguientes ejemplos son solamente ilustrativos
y no deben considerarse como limitaciones impuestas sobre la
invención salvo dentro de los límites indicados en las reivin-
dicaciones.

EJEMPLO 1

25 Un polietileno en polvo (Stamylan 1300, marca comer-
cial de la DSM, Holanda) con una densidad de 0,918 y un índi-
ce de fluidez de 7, se oxida por el método consistente en ex-
tenderlo uniformemente sobre una superficie porosa, calentando
el polvo mientras se hace pasar nitrógeno gaseoso a través
30 del mismo a una temperatura de 90°C y, mientras se mantiene



1 dicha temperatura, agitando el polvo y haciendo pasar lentamente
aire a través del mismo durante 15 minutos. Después el polvo
se deja enfriar en atmósfera inerte.

5 Se toma un contenedor rectangular (dimensiones: 25 x 25 x 30 cm),
moldeado a partir de Stamylnan 1300 y con un espesor de 4 mm,
y se extiende sobre el interior del mismo una composición de poliuretano
auto-endurecible hasta formar una capa de 0,1 mm de espesor. Entre el
polietileno y el poliuretano no se desarrolla ningún tipo de adherencia.

10 Se fabrican unos contenedores idénticos cuyo interior está provisto
de una delgada capa sinterizada a partir de polietileno en polvo clorado.
En el caso de tres de estos contenedores - en los cuales el polietileno
en polvo utilizado para formar la delgada capa clorada interior contiene
respectivamente 1,4 %, 2,7 % y 3,2 % de cloro - de nuevo no se
15 observa ningún tipo de adherencia a la composición de poliuretano
pulverizada sobre el interior de estos contenedores como en el primer caso.

20 Solamente se obtiene una intensa adherencia pulverizando la composición
de poliuretano en la forma antes indicada cuando los contenedores han
sido provistos mediante sinterización de una delgada capa interna de un
polietileno en polvo ligeramente oxidado de acuerdo con esta invención.
Cuando estos contenedores fueron provistos, de acuerdo con esta invención,
25 de una delgada capa de polietileno en polvo ligeramente oxidado sobre
la parte externa y la composición de poliuretano auto-endurecible se
pulverizó sobre dicha parte externa, no se obtuvo ninguna adherencia
durante las primeras pruebas. Sin embargo, se descubrió que este fallo
era debido al agente de desmoldeo utilizado para el tratamiento de la
30 superficie interna.



1 del molde. Se encontró que incluso una cantidad muy pequeña
de ese agente de desmoldeo (una silicona) interfería con la
adherencia del poliuretano. Sin embargo, una vez que la delga-
da capa externa sinterizada de polietileno en polvo ligeramen-
5 te oxidado fué ligeramente frotada con papel de lija después
de sacar el contenedor del molde, se obtuvo una excelente
adherencia a la composición de poliuretano pulverizada poste-
riormente sobre dicha capa.

EJEMPLO 2

10 Para uso como agente oxidante se prepara una mezcla
formada por:

215 cm³ de ácido sulfúrico concentrado;

35 g de bicromato potásico;

250 cm³ de agua.

15 En esta mezcla se dispersan 100 g de polietileno en
polvo (Stamylan 1300, densidad 0,918, índice de fluidez 7). A
una temperatura de 40°C, se agita intensamente la dispersión
durante 5 minutos. Después el polietileno en polvo se separa
de la dispersión mediante lavados cuidadosos y repetidos. Des-
20 pués de lavar, el polvo se seca en una estufa durante 48 ho-
ras, a una temperatura de 60°C.

A continuación el polvo seco se sinteriza a 170°C
formando una lámina (20 x 20 cm). Después de enfriar y sacar
del molde, se aplica a la lámina una resina de poliuretano
25 que cura por la acción de la humedad.

Una vez que ha endurecido la resina de poliuretano,
no es posible separarla de la lámina de polietileno ni siquie-
ra doblando la lámina hasta el punto de unir entre sí sus ex-
tremos.

30 El polipropileno aplicado en lugar de la resina de



1 poliuretano a esta lámina sinterizada a partir de un polietileno en polvo ligeramente oxidado forma una unión tan fuerte que es imposible separar las capas a lo largo de sus superficies de encolado mediante fuerzas mecánicas.

5 Adoptando precauciones especiales puede utilizarse polipropileno en polvo en lugar de polietileno. En este caso, la duración del periodo de oxidación debe ser de la décima a la centésima parte del periodo de oxidación del polietileno. El polipropileno en polvo debe ser retirado de la
10 unidad de producción antes de haber agregado ningún aditivo.

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

REIVINDICACIONES

15 1. Un método para unir un elemento de poliolefina a un segundo elemento con una superficie formada por un material termoplástico, que consiste en oxidar a una temperatura moderada una poliolefina en polvo, cuyo índice de fluidez está comprendido prácticamente entre 1 y 30, con objeto de formar un polvo ligeramente oxidado pero todavía fácilmente fusible, cubrir una superficie termoplástica con
20 una capa uniforme de dicha poliolefina en polvo oxidada, calentar dicha capa uniforme para formar una capa fluida continua sobre dicha superficie y poner en contacto la superficie libre de dicha capa continua con otra superficie de
25 un material termoplástico.

30 2. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que se unen una superficie de un material termoplástico polar y de un material termoplástico no polar mediante una delgada capa de una poliolefina ligeramente oxidada, situada entre ambas superficies.

95



1

3. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1, que consiste en oxidar a una temperatura de 15-100°C una poliolefina en polvo, con un índice de fluidez comprendido esencialmente entre 1 y 30, para formar un polvo ligeramente oxidado pero todavía fácilmente fusible, cubrir una superficie termoplástica con una capa uniforme de dicha poliolefina en polvo oxidada, calentar dicha capa uniforme para formar una capa fluida continua sobre dicha superficie y poner en contacto la superficie libre de dicha capa continua con otra superficie de un material termoplástico.

5

10

15

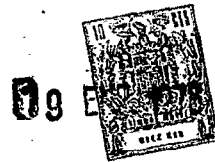
20

4. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1, que consiste en oxidar a una temperatura moderada un polietileno en polvo, con un índice de fluidez comprendido esencialmente entre 1 y 30, para formar un polvo ligeramente oxidado pero todavía fácilmente fusible, cubrir una superficie termoplástica con una capa uniforme de dicho polietileno en polvo oxidado, calentar dicha capa uniforme para formar una capa fluida continua sobre dicha superficie y poner en contacto la superficie libre de dicha capa continua con otra superficie de un material termoplástico.

25

30

5. Un método de acuerdo con la Reivindicación 1, que consiste en oxidar a una temperatura moderada un polietileno en polvo, con un índice de fluidez comprendido entre 2 y 20, para formar un polvo ligeramente oxidado pero todavía fácilmente fusible, cubrir una superficie termoplástica con una capa uniforme de dicho polietileno en polvo oxidado, calentar dicha capa uniforme para formar una capa fluida continua sobre dicha superficie y poner en contacto la superficie libre de dicha capa continua con otra superficie de un material termoplástico.



1

6. Un método según la Reivindicación 4, que consiste en oxidar el polietileno en polvo dispersando dicho polvo en un medio oxidante acuoso.

5

7. Un método según la Reivindicación 4, que consiste en oxidar el polietileno en polvo agitando las partículas en polvo con una corriente de un gas que contenga oxígeno, a una temperatura inferior a 100°C, durante no más de una hora.

10

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO PARA UNIR UN ELEMENTO DE POLIOLEFINA A UN SEGUNDO ELEMENTO.

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 27 de Noviembre de 1.975
BERNARDO UNGRIA
P.D.

25

30