



427742

P.- 57.924

2608 ES/VNP

C08J

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en P.O. Box 10, Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE ADHESION DE UNA SUPERFICIE DE UN COPOLIMERO O TERPOLIMERO DE ETILENO-PROPILENO".

(Clase Internacional C08j)



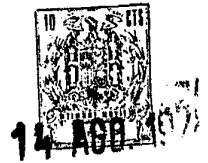
14 ABO. 1974

Esta invención se refiere a un procedimiento para mejorar las propiedades de adhesión de superficies de copolímeros y terpolímeros etileno/propileno, y se refiere en particular al mejoramiento de la adhesión de capas depositadas sobre superficies de esta clase mediante el empleo de una composición de imprimación curable.

Es sabido que los objetos fabricados a partir de copolímeros o terpolímeros de etileno y propileno no pueden pintarse fácilmente o proveerse de un revestimiento de laca a causa de la insuficiente adhesión de la capa curada de pintura a la superficie del caucho. Se ha propuesto previamente que la superficie se someta primeramente a tratamiento con un sensibilizador, p.ej. benzofenona, seguido por irradiación con luz ultravioleta, después de lo cual se aplica una capa de imprimación que comprende un poliisocianato o un producto de condensación de bisfenol A y epíclorhidrina, que contiene grupos epóxido.

La adhesión de un revestimiento de laca a una tal superficie revestida con imprimación resulta mejorada, pero en la práctica la irradiación de las superficies con luz ultravioleta es desventajosa, en particular por el hecho de que se requiere el empleo de lámparas de gran potencia y cámaras de radiación especiales.

El propósito de la invención es mejorar las



propiedades de adhesión de una superficie de poliolefina, en particular frente a las pinturas y lacas, sin necesidad de irradiación con luz o radiación de alta energía.

La invención proporciona un procedimiento para mejorar las propiedades de adhesión de una superficie de un copolímero o terpolímero etileno/propileno, que comprende aplicar una capa de una composición de imprimación curable a la superficie a tratar, la cual composición de imprimación contiene el producto de la reacción de un polímero de alcadieno semejante al caucho que contiene grupos hidroxilo y un diisocianato en una relación de al menos 0,9 moles de diisocianato por equivalente molar de grupos hidroxilo en el citado polímero semejante al caucho, y opcionalmente contiene uno o más compuestos que aceleran las reacciones de los isocianatos, y curar dicha capa aplicada. Dicho curado puede efectuarse antes o después de aplicar una capa de revestimiento sobre la capa de imprimación.

Por regla general, no se utilizan más de 5 moles de diisocianato por equivalente molar de los grupos hidroxilo presentes en dicho polímero semejante al caucho, no excediendo esta relación preferiblemente de 2, y estando comprendida particularmente entre 0,9 y 1,2. Durante la formación de dicho producto de reacción al que se hace referencia más adelante en esta memoria como el "pre-



polímero", y/o durante el tiempo que la superficie semejante al caucho permanece en contacto con el mismo, puede estar presente un disolvente que tiene el efecto de facilitar el contacto entre el prepolímero y la superficie del caucho, conduciendo así a mejores resultados.

Después de la evaporación del disolvente, si está presente, y del curado del prepolímero terminado en isocianato, una superficie así tratada posee propiedades de adhesión mejoradas, p.ej. para pinturas y lacas, metales y compuestos de metales, colas, p.ej. adhesivos de fusión en caliente, y resinas para tintas de imprenta, aplicados como revestimiento o depositados sobre aquélla. Así pues, una superficie así tratada puede proveerse de un revestimiento de manera conocida con una pintura basada en poliuretanos, resinas alquídicas, resinas alquídicas modificadas, resinas de acrilatos, resinas epoxídicas o polímeros clorados en los cuales el revestimiento exhibirá una adhesión excelente a la superficie revestida con la imprimación.

El componente esencial de la composición de imprimación es el producto de la reacción de un polímero semejante al caucho que contiene grupos hidroxilo basado en un alcadieno y un diisocianato en una relación de al menos 0,9 moles de diisocianato por equivalente molar de



grupos hidroxilo. En este producto de reacción de prepolímero los grupos hidroxilo han sido reemplazados por grupos $-OCONH-R-NCO$, en los cuales R procede del diisocianato. El prepolímero puede disolverse, por ejemplo, en un disolvente orgánico exento de agua en una concentración de hasta 40% en peso. Preferiblemente, tales soluciones contienen desde 1% a 20% en peso de prepolímero, y pueden contener también, en adición al prepolímero, uno o más compuestos convencionales que aceleran las reacciones de los isocianatos, p.ej. aminas terciarias. En muchos casos se añade de 0,1% a 2,5% en peso de trietildiamina como dicha amina terciaria. La solución puede contener también proporciones relativamente pequeñas de otros compuestos, en particular caucho clorado, derivados de celulosa, componentes formadores de resinas epoxídicas, pigmentos, y sustancias conductoras de la corriente eléctrica que no interfieran con la acción imprimadora de la capa de imprimación.

Se obtienen resultados particularmente satisfactorios cuando se incorporan a la composición de imprimación uno o más compuestos que producen radicales libres al calentarse, por ejemplo en una cantidad de 0,01 a 2% en peso. Compuestos de este tipo particularmente adecuados son compuestos azoicos orgánicos y peróxidos orgánicos, por ejemplo azobisisobutironitrilo, peróxido de ben-



zoflo o peróxido de lauroflo.

Los disolventes preferidos utilizados en las composiciones de imprimación son aquellos que humectan fácilmente la superficie del caucho, p.ej. hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o aromáticos clorados, o tetrahidrofurano. Ejemplos de disolventes particulares son tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, clorobenceno, bencina, tolueno y xilenos y mezclas de dos o más de los mismos. En particular, el disolvente puede ser una mezcla de uno o más de los disolventes antes mencionados con hasta aproximadamente 85% de un disolvente que tenga menor poder humectante para la superficie del polímero al que ha de aplicarse. La última clase de disolventes incluye hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, cetonas, éteres y ésteres. Ejemplos particulares son ciclohexano, pentametilheptano, hexano, metiletilcetona, acetato de etilo y dioxano.

Ejemplos de polímeros semejantes al caucho utilizados para formar los prepolímeros empleados en la invención incluyen homo- o copolímeros semejantes al caucho que contienen grupos hidroxilo de un alcadieno (en particular butadieno) que contiene predominantemente grupos hidroxilo terminales. Son ejemplos el polibutadieno y los copolímeros de estireno-butadieno y de estireno-acrilonitrilo que contienen grupos hidroxilo, y el poliiso-



14

preno o el policloropreno que contienen grupos hidroxilo. Los mejores resultados se obtienen utilizando polímeros semejantes al caucho que tienen un peso molecular comprendido entre 500 y 10.000, y particularmente entre

5 1.000 y 5.000. Por término medio, los polímeros semejantes al caucho pueden contener de 1,75 a 5 grupos hidroxilo, preferiblemente de 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula. Tales polímeros son comercialmente asequibles.

Pueden utilizarse polímeros de injerto derivados de dienos, por ejemplo un polibutadieno que contiene grupos hidroxilo en el que se han hecho injertos de polilactona, derivando los grupos hidroxilo con los que reacciona el diisocianato de los injertos de polilactona. En cambio, no pueden utilizarse polilactonas no injertadas.

10

15

Como diisocianato, se puede utilizar un diisocianato alifático o aromático, por ejemplo diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno ó 4,4'-diisocianatodifenilmetano. El tipo particular de diisocianato no ejerce una influencia importante en las propiedades de adhesión finales.

20

Una parte del diisocianato puede reemplazarse por un triisocianato. La concentración de triisocianato que da como resultado una inhibición de la reticulación se puede determinar fácilmente por experimentación.

25



5 Como se ha indicado anteriormente en esta memoria, el prepolímero se prepara haciendo reaccionar el polímero que contiene grupos hidroxilo semejante al caucho con el diisocianato, preferiblemente en un disolvente, y preferiblemente con calentamiento. De modo preferible, el diisocianato se utiliza en una cantidad que corresponde a 0,9 a 1,2 moles de diisocianato por equivalente molar de grupos hidroxilo. En la mayoría de los casos, se utiliza una cantidad que supone un pequeño exceso de diisocianato, en particular de 1,02 a 1,05 moles de diisocianato por equivalente molar de grupos hidroxilo. De este modo, el prepolímero así formado no contiene prácticamente grupos hidroxilo libres.

15 Una vez que se ha aplicado la solución del prepolímero a la superficie del caucho, se evapora el disolvente en caso de que exista, preferiblemente por secado al aire del substrato revestido. La capa de imprimación se cura a una temperatura normal o a temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 50°C y 20 150°C. El tiempo requerido para este fin depende de la presencia de cualesquiera aceleradores del curado que puedan estar presentes. Cuando está presente un compuesto capaz de producir radicales libres, el curado debería llevarse a cabo a una temperatura superior a la temperatura de iniciación de la fuente de radicales. El curado de la 25



capa de imprimación puede tener lugar, si se desea, después de la aplicación de una capa de revestimiento, p.ej. una capa de pintura, curándose al mismo tiempo las capas de imprimación y de revestimiento superior. Si se desea,
5 puede aplicarse otra capa de imprimación a la capa de imprimación de acuerdo con la invención, pudiendo ser esta capa de imprimación adicional una imprimación similar o una imprimación diferente y convencional.

La capa de imprimación puede aplicarse fácilmente, p.ej. por pulverización, inmersión o extendimiento.
10 Como regla general, es deseable que se aplique en primer lugar una solución que contenga como máximo 10% en peso, y, si es necesario, con secado intermedio o sin él, puede aplicarse después de ello una solución más concentrada.

La invención se refiere en particular a la imprimación de superficies de copolímeros de etileno/propileno y, de un modo más particular, a la imprimación de superficies de terpolímeros derivados de etileno y propileno con uno o más dienos no conjugados, p.ej. hexadieno-1,4,
20 dicitlopentadieno, etilidénonorborneno, vinilnorborneno y propenilnorborneno.

Los polímeros de esta clase se conocen como cauchos EPT ó EPDM. El polímero puede vulcanizarse o no, y puede cargarse con aceites, negro de humo u otras sustancias.
25 Es aconsejable que antes de la aplicación de la capa



de imprimación se limpie y desengrase la superficie. Dicha superficie, antes de la aplicación de la capa de imprimación, puede, si se desea, hacerse rugosa y/o tratarse por medio de descargas corona, radiación ultravioleta o de cualquier otro modo. Si se utiliza como sustrato un caucho no vulcanizado, la imprimación puede aplicarse por revestimiento del interior del molde con la capa de imprimación antes de vulcanizar el caucho en él con ayuda de azufre y/o peróxidos.

Se proporcionan los siguientes Ejemplos de la invención:

Ejemplo I

100 g de un caucho estireno-butadieno que contenía grupos hidroxilo y que tenía un peso molecular de 2800 a 3300 y un número de hidroxilo de 0,65 meqg/g (adquirido bajo la designación comercial CS 15), se disolvieron en 300 cm³ de tolueno. Se añadieron a esta solución 12,2 g de diisocianato de tolueno. Se calentó la mezcla durante 1 hora bajo un reflujo ligero y se enfrió subsiguientemente para proporcionar una solución de 112,2 g de prepolímero en tolueno. A partir de esta solución, se preparó una solución que contenía 5% en peso de prepolímero y 1% en peso de trietilendiamina (DABCO) basado en el prepolímero.



1974

Ejemplo II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que se utilizaron para preparar el prepolímero 100 g de caucho butadieno-acrilonitrilo que contenía
5 grupos hidroxilo y que tenía un peso molecular comprendido entre 3300 y 3800 y un número de hidroxilo de 0,60 meqg/g, y 12,4 g de diisocianato de tolueno.

Se obtuvo una solución al 5% en peso en tolueno del producto de la reacción de diisocianato de tolueno con el copolímero de butadieno y acrilonitrilo que
10 contenía grupos hidroxilo, solución a la que se añadió 1% en peso de DABCO.

Ejemplo III

De la manera descrita en el Ejemplo II, se obtuvo una solución al 5% en peso en tolueno del producto de la reacción de diisocianato de tolueno con el copolímero de butadieno y acrilonitrilo que contenía grupos hidroxilo, a la cual, en lugar de DABCO, se añadió 1% en
20 peso de α, α' -azobisisobutironitrilo, basado en el producto de la reacción.

Ejemplo IV

Una mezcla de 50 g de caucho butadieno-estireno que contenía grupos hidroxilo con un número de hi-
25



184 AGO. 1974

droxilo de 0,65 meq/g, 50 g de ϵ -caprolactona y 0,01 g de hexabutildiclorotriestannoxato, se calentó durante 3 horas a 150°C en ausencia de oxígeno y de agua. El producto de la reacción se disolvió en 300 cm³ de tolueno. Después de la adición de 6,1 g de diisocianato de tolueno, la mezcla se calentó durante 1 hora a temperatura de reflujo. Por dilución con tolueno y adición de trietilendiamina (DABCO), se obtuvo una solución que contenía 5% en peso de prepolímero y 1% en peso de trietilendiamina, basado en el prepolímero.

Experimento comparativo A

80 partes en peso de un polialcohol-éster de policaprolactona que tenía un peso molecular de aproximadamente 2000 y un número de hidroxilo de aproximadamente 56 mg de KOH/g, se disolvieron en 100 ml de tolueno. A la solución así obtenida se añadieron 20,88 g de diisocianato de tolueno, y la solución resultante se calentó durante 2 horas a 115°C, con agitación, en ausencia de humedad. Se añadió tolueno a la solución enfriada para proporcionar una solución al 5% en peso del producto de la reacción y se añadió a dicha solución 1% en peso de trietilendiamina (DABCO), basado en el producto de la reacción.

25

14 AGO.



Experimento comparativo B

Se preparó una solución al 5% en peso en to-
lueno de un prepolímero de polieteruretano que contenía
grupos isocianato y que tenía un contenido de isocianato
5 de aproximadamente 4,1%, y una viscosidad a 30°C de apro-
ximadamente 1800 centipoises. Se añadió a esta solución
1% en peso de trietilendiamina (DABCO), basado en el pe-
so del prepolímero.

10 Ejemplo V

Se preparó una solución al 5% en peso en to-
lueno de una mezcla constituida por el producto de la
reacción de diisocianato de tolueno con el copolímero de
butadieno y acrilonitrilo que contenía grupos hidroxilo,
15 estando constituido el resto, una tercera parte del peso
de la mezcla, por triglicidiléter de glicerina adquirido
bajo la marca comercial de EPIKOTE 812.

Ejemplo VI

20 Las composiciones de caucho siguientes se
elaboraron para dar placas de ensayo uniformes y vulca-
nizadas de 2 x 120 x 60 mm, las cuales se sometieron a
los ensayos de adhesión.

Composición A: 100 partes de un caucho EPDM que tenía un
25 valor Mooney de 70 adquirido bajo la marca comercial de



KELTAN 712, 200 partes de negro de humo, 100 partes de un aceite adquirido bajo la marca comercial de SUNPAR 150, junto con aditivos convencionales constituidos por 5 partes de óxido de zinc, 1 parte de ácido esteárico, 1,5 partes de MBTS, 0,8 partes de TMTD, 3 partes de un acelerador adquirido bajo la marca comercial de Rhencure TP, y 1,5 partes de azufre.

Composición B: 100 partes de un caucho adquirido bajo la marca comercial de KELTAN 712, 120 partes de negro de humo, 40 partes de aceite y los aditivos convencionales incluidos en la composición A.

Composición C: 100 partes de un caucho obtenido bajo la marca comercial de KELTAN 712, 200 partes de negro de humo, 100 partes de aceite, 5 partes de óxido de zinc, 1 parte de ácido esteárico, 1,5 partes de azufre, y un acelerador no productor de eflorescencias constituido por una parte de aceleradores adquiridos bajo la marca comercial de VULKACIT LDB y 0,5 partes de MERCAPTO.

Composición D: 100 partes de un caucho EPDM que tenía un valor Mooney de 50, adquirido bajo la marca comercial de KELTAN 520, 70 partes de negro de humo FEF, 40 partes de negro de humo SRF, 70 partes de aceite adquirido bajo la marca comercial SUNTHENE, 1 parte de ácido esteárico, 2 partes de LDA, 1,5 partes de azufre, 0,5 partes de TMTD y 1 parte de MERCAPTO.

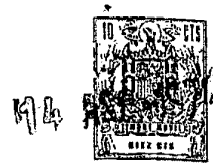


Las composiciones A y C tienen una proporción elevada de cargas, y las composiciones B y D una proporción baja de cargas.

5 La superficie de las tiras de ensayo se limpió con tolueno, xileno o tricloroetano, después de lo cual se sumergieron las tiras en la solución de imprimación. Después de secar al aire durante 10 a 20 minutos, y después de curar durante 1 hora a una temperatura comprendida entre 90° y 100°C, se aplicó por pulverización
10 una capa delgada de una laca de poliuretano flexible y curable en presencia de humedad sobre las placas revestidas con la imprimación. Las tiras pintadas se mantuvieron durante 20 horas a 20°C y con una humedad relativa del 50%, y se curaron subsiguientemente a 100°C durante
15 20 minutos.

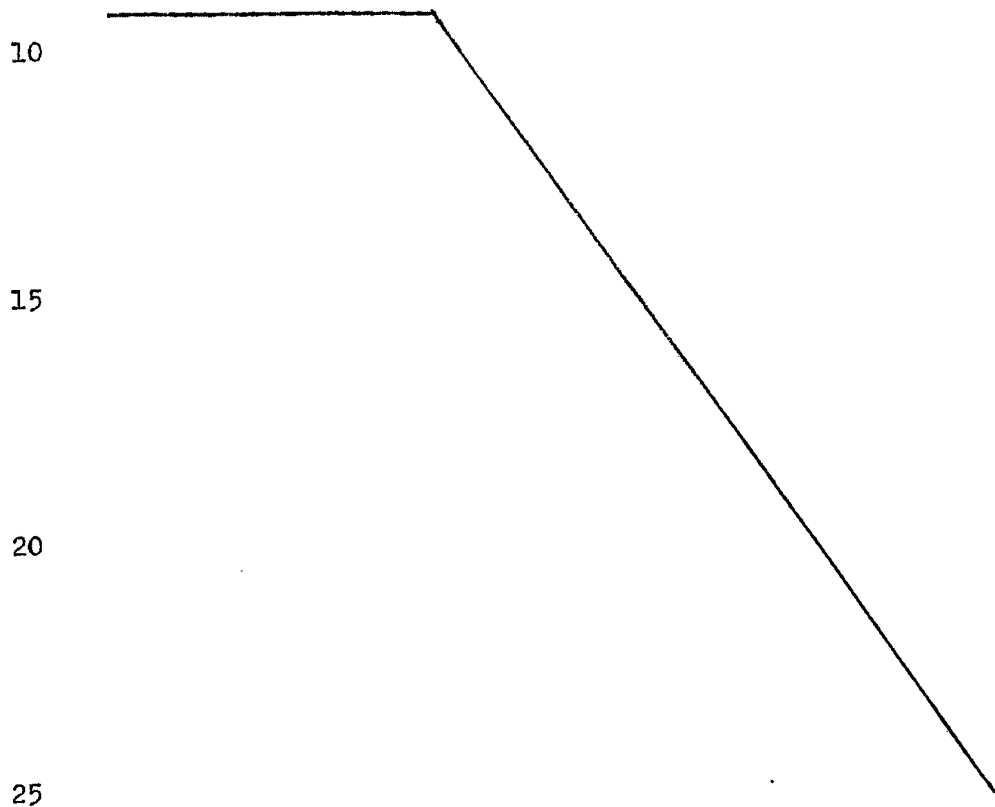
La adhesión se determinó por medio del ensayo de descascarillado de acuerdo con la especificación normalizada ISO-R-36 (ángulo de descascarillado 180°, velocidad de descascarillado 10 cm/minuto). Dichos ensayos
20 de descascarillado se llevaron a cabo antes y después de 5 días durante los cuales se mantuvieron las muestras en agua a una temperatura de 80°C.

El poder humectante del material de imprimación recién aplicado a las muestras de EPDM se apreció a simple vista durante la evaporación del disolvente y después
25



de la misma. Si, después de la evaporación, estaba presente una capa continua de imprimación, la humectación se consideraba satisfactoria; si se observaban puntos al descubierto en la capa de imprimación, se consideraba
5 deficiente.

Los resultados de los ensayos, con aplicación de los diferentes tipos de imprimación, se dan en la Tabla que se adjunta.



14 AGO 1974



Tipo de imprimación	Composición A		Humectación	Composición B		Humectación
	Descascarillado después de 0 días, 5 días			Descascarillado después de 0 días, 5 días		
Ejemplo I	2)		Sí	2)		Sí
Ejemplo II	765	400	Sí	x	x	Sí
Ejemplo III	x	870	Sí	x	x	Sí
Ejemplo IV	2)		Sí	2)		Sí
Experimento A ³⁾	1)		No	1)		No
Experimento B ³⁾	1)		No	1)		No
Ejemplo VI	x	x	Sí	x	x	Sí
Sin capa de imprimación	170	30		350	0	

1) la humectación de las muestras de EPDM por las soluciones de imprimación era tan deficiente que se renunció al barnizado.

x el barniz no puede desprenderse por descascarillado.

2) no se realizó el ensayo de descascarillado.

3) ejemplos comparativos.



(Continuación de la Tabla)

Tipo de imprimación	<u>Composición C</u>		<u>Composición D</u>		
	Descascarillado después de 0 días, 5 días	Humectación	Descascarillado después de 0 días, 5 días		Humectación
Ejemplo I	2)	Sí	x	x	Sí
Ejemplo II	x	x	Sí	x	Sí
Ejemplo III	x	x	Sí	x	Sí
Ejemplo IV	2)	Sí	x	x	Sí
Experimento A ³⁾	1)	No	1)		No
Experimento B ³⁾	1)	No	1)		No
Ejemplo VI	x	x	Sí		Sí
Sin capa de imprimación	x	485			

1) la humectación de las muestras de EPDM por las soluciones de imprimación era tan deficiente que se renunció al barnizado.

x el barniz no puede desprenderse por descascarillado.

2) no se realizó el ensayo de descascarillado.

3) ejemplos comparativos.



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 28 de Junio de 1973, bajo el número 73 09001, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para mejorar las propiedades de adhesión de una superficie de un copolímero o terpolímero etileno-propileno, que comprende aplicar una capa de una composición de imprimación curable a la superficie a tratar, la cual composición de imprimación contiene el producto de la reacción de un polímero de alcadieno semejante al caucho que contiene grupos hidroxilo y un diisocianato en una relación de al menos 0,9

20 moles de diisocianato por equivalente molar de grupos hidroxilo en dicho polímero semejante al caucho, y opcionalmente contiene uno o más compuestos que aceleran las reacciones de los isocianatos, y curar dicha capa aplicada.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la

7-8-74

- 19 -

14 AGO 1974

reivindicación 1ª, en el que dicho producto de la reacción se disuelve en un disolvente.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó la reivindicación 2ª, en el que dicha composición primaria contiene también uno o más compuestos que producen radicales libres por calentamiento.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicho producto de la reacción se deriva de no más de 5 moles de diisocianato por equivalente molar de grupos hidroxilo presentes en dicho polímero semejante al caucho.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que dicho producto de la reacción se deriva de un homopolímero o copolímero de butadieno que contiene grupos hidroxilo.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que dicho polímero de butadieno es un copolímero de butadieno con acrilonitrilo y/o estireno.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª o la reivindicación 6ª, en el que dicho polímero semejante al caucho tiene un peso molecular comprendido entre 500 y 5000.

25 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cual-





quiera de las reivindicaciones 5ª a 7ª, en el que dicho polímero de butadieno contiene de 1,75 a 5 grupos hidroxilo por molécula.

5 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que dicho curado se efectúa después de revestir el copolímero o terpolímero etileno/propileno imprimado con un material de revestimiento.

10 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, en el que dicho material de revestimiento es una pintura o una laca.

11ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE ADHESION DE UNA SUPERFICIE DE UN COPOLIMERO O TERPOLIMERO DE ETILENO-PROPILENO".

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 14 AGO. 1974

20

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Fournier

25

7-8-74

- 21 -

