



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A I
	⑫	
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
		24-11-75

PATENTE DE INVENCION

P.- 61.590

K 4134 SPA

⑭ PRIORIDADES:	⑯ FECHA	⑰ PAIS
⑮ NUMERO		
526.882	25-11-74	EE.UU.

⑱ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	

㉒ TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR UN SUBSTRATO"

㉓ SOLICITANTE (S)
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

㉔ INVENTOR (ES)
Sol Davison

㉕ TITULAR (ES)

㉖ REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

La presente invención se refiere a un procedimiento para revestir un sustrato, dando lugar a artículos que comprenden un revestimiento unido a un sustrato mediante una imprimación intercalada promotora de la unión.

5 En el desarrollo de artículos revestidos se presenta a menudo el problema de unir adecuadamente el revestimiento a un sustrato. Esto sucede especialmente cuando las superficies del sustrato comprenden una "superficie de baja energía", concretamente una que sea esencialmente de hidrocarburo. Tales sustratos pueden comprender polí-
10 meros de alfa-olefinas, cauchos y copolímeros de bloque o de injerto de monómeros de hidrocarburo. Además, se ha hallado que es difícil unir composiciones de revestimiento a superficies de alta energía, tales como metales, cuando el
15 principal agente de revestimiento es un polímero de hidrocarburo, particularmente un copolímero de bloque.

 Según la presente invención se proporciona un artículo de manufactura revestido, que comprende un sustrato que lleva una capa de imprimación y una capa superior, estando unida la capa de imprimación a tanto el sustrato como el revestimiento superior, donde la capa de imprimación comprende:

20 (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloque hidrogenado selectivamente que tiene al menos dos bloques A polímeros terminales y al menos un bloque B políme-
25



ro intermedio, siendo cada bloque A polímero un bloque polímero no elastómero de un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquéniliden-aromático, que tiene un peso molecular medio de 2.000 a 125.000, y siendo cada
5 bloque B polímero un bloque polímero hidrogenado de un dieno conjugado, que tiene un peso molecular medio de 10.000 a 250.000, donde al menos el 80% de los dobles enlaces del bloque B polímero han sido reducidos por hidrogenación:

10 (b) 50-150 partes en peso de una resina que sea compatible con los bloques A polímeros del copolímero de bloque hidrogenado selectivamente, en las proporciones empleadas, y

(c) no más de 5 partes en peso de aceite.

15 Los substratos especialmente considerados incluyen materiales de baja energía superficial tales como poliolefinas, cauchos sintéticos, copolímeros de injerto y copolímeros de bloque de hidrocarburo, así como substratos de alta energía superficial, particularmente metales
20 tales como cobre, aluminio y acero. La forma del substrato es indiferente para el uso de la presente invención. Por ejemplo, el substrato puede tener la forma de alambre, hoja, piezas de automóvil, y otros artículos mecánicos o sus componentes.

25 Los revestimientos superiores que se conside

24.10.75



ran para acabar estos substratos pueden comprender lacas, esmaltes o pinturas usuales, o revestimientos no usuales, especialmente aquellos en los que un componente principal es un copolímero de bloque tal como aquellos que se han
5 definido antes.

El componente polímero esencial de la composición de imprimación es un conolímero de bloque hidrogenado selectivamente. Aunque la configuración más simple de tal conolímero es A-B-A, la presente invención contempla
10 cualquiera de las configuraciones conocidas como posibles en conolímeros de bloque, incluyendo polímeros lineales de bloques múltiples así como copolímeros ramificados de bloques múltiples.

Los bloques A polímeros son bloques polímeros en los que predominan hidrocarburos monoalquénil- o monoalquéniliden-aromáticos tales como estireno, alfa-metil-
15 -estireno o terc-butyl-estireno. Estos bloques se pueden modificar con una pequeña proporción de monómeros copolimerizables tales como dienos conjugados. El peso molecular medio de cada uno de los bloques A debe ser entre
20 2.000 y 125.000, preferiblemente entre 5.000 y 40.000.

Los bloques B polímeros son bloques polímeros hidrogenados de un dieno conjugado, en los que al menos el 80 por ciento, y preferiblemente al menos el 95 por ciento,
25 de los dobles enlaces se ha reducido por hidrogenación.

El peso molecular medio del bloque B polímero debe ser entre 10.000 y 250.000, preferiblemente entre 25.000 y 150.000.

5 Además del copolímero de bloque, la imprimación contiene una resina en gran medida compatible con los bloques A polímeros. El término "compatible" significa comnatibilidad al nivel usado en la formulación. Esto se puede determinar fácilmente mezclando en solución un homopo límero de identidad correspondiente al bloque final, p. ej. 10 poliestireno, con la resina en la proporción considerada en la composición de imprimación, y evaporando la solución para formar una película. Las películas transparentes indican que la resina es compatible, y las películas turbias indican que la resina es incompatible a la proporción en 15 tre resina y polímero.

Son ejemplos de resinas que son compatibles con los bloques A polímeros del copolímero de bloque hidrogenado selectivamente, en las proporciones empleadas:

- 20 cumarone-indeno
- resina de hidrocarburo olefínico
- éster metílico de colofonia
- copolímero de vinil-tolueno/alfa-metil-estireno
- copolímero de alfa-metil-estireno
- resina de poliindeno
- 25 resina de poli(metil-indeno)

24 NOV 1951



Pueden estar presentes en la composición de imprimación en proporción de 50-150 partes en peso por cada 100 partes en peso del copolímero de bloque.

5 La composición de imprimación contiene no más de 5 partes en peso de aceite, basado en el copolímero de bloque, y los mejores resultados se obtienen cuando la composición de imprimación está exenta de aceite.

10 Las composiciones de imprimación de la presente invención presentan una eficacia sustancialmente más amplia si contienen adicionalmente 50-150 partes en peso de una resina carboxilada o esterificada que esté esencialmente exenta de halógeno, estando el índice de ácido de la resina comprendido entre 15 y 60. La identidad precisa de la resina no es tan importante como la disponibilidad de esta concentración relativamente alta de grupos carboxilo. Sin embargo, otra cualificación importante es que esta resina carboxilada sea al menos parcialmente compatible con los bloques A polímeros, y en gran medida incompatible con los bloques B polímeros hidrogenados.

20 Tipos de resinas carboxiladas que son especialmente útiles para los presentes fines incluyen los productos de reacción de ácidos grasos insaturados, ácidos de colofonia, dienos conjugados o sus mezclas con poliácidos carboxílicos insaturados, y anhídridos o ésteres, y particularmente los productos de esterificación de tales mez

25

clas de reacción donde el agente esterificador es un alcohol polivalente. Acidos grasos insaturados adecuados incluyen los ácidos oleico, linoleico o linolénico, así como sus mezclas, existentes en la naturaleza, con ácidos de colofonia, tales como el aceite de tall. Se pueden emplear colofonia o ácidos de colofonia, y mezclas de ellos existentes en la naturaleza. Los siguientes son Poliacidos carboxílicos insaturados adecuados, o anhídridos de los mismos:

- 10 ácido maleico
- anhídrido maleico
- ácido fumárico
- anhídrido citracónico
- anhídrido aconítico
- 15 anhídrido itacónico

La resina carboxilada más preferida para uso en las composiciones de imprimación comprende los productos de reacción de resina con anhídrido maleico, siendo esterificados con glicerina los productos de reacción.

20 Composiciones de revestimiento superior disponibles en el comercio, así como revestimientos superiores para metal desarrollados, incluyen los siguientes, que solo son a título de ejemplo. Se observará que la siguiente lista especifica revestimientos de marca registrada disponibles en el comercio:



	<u>Pintura de base</u>	<u>Marca registrada</u>
	laca de nitrocelulosa	Du Pont 445
	laca acrílica	Du Pont 996
	alquídico de soja	Beckosol 110-010
5	Poliuretano	Durethane 100
	conolímero de bloque	-

Los otros componentes opcionales que pueden estar presentes en la composición de imprimación incluyen otros tipos de resinas en pequeñas cantidades, otros tipos de polímeros o estabilizadores en pequeñas cantidades, y componentes favorecedores de adhesión o conductores de la electricidad, tales como ciertos negros de humo de alta estructura. Se contempla especialmente que el sustrato sea revestido con la composición de imprimación por aplicación de la última en un disolvente relativamente volátil. Sin embargo, otros métodos de aplicación, tales como por fundido caliente, por polvo (por deposición electrostática o con lecho fluidizado) y por látex, no se excluyen del uso con éxito en la presente invención. El disolvente se puede elegir en relación a la solubilidad de esencialmente todos los componentes de la imprimación en él. Un disolvente adecuado comprende mezclas de ciclohexano y metiletil-cetona en proporciones que varían entre 40:60 y 90:10. Este se puede pulverizar, aplicar a brocha, con rodillos, o por inmersión, para la aplicación. El es

24 NOV



nesor deseable del revestimiento de imprimación, tras eva
poración del disolvente, está comprendido entre 0,1-1,5 mm.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente
invención:

5

EJEMPLO 1

El substrato ensayado era polipropileno. La
composición de imprimación comprendía partes iguales en
10 peso de un copolímero de bloque y una resina de cumarona-in
deno. El copolímero de bloque tenía la estructura: polies
tireno-butadieno completamente hidrogenado-poliestireno,
siendo los pesos moleculares de los bloques 9.000-47.000
-9.000. La designación comercial de la resina cumarona-in
15 deno era: Cumar LX 509. La imprimación se aplicó a la su
perficie de polipropileno en solución al 10% en tolueno,
y se dejó que se evaporase el disolvente. Se aplicó y cu
ró una composición de revestimiento de poliuretano dispo
nible en el comercio (Durethane 100), tras lo cual se uti
20 lizó el ensayo de cinta/punta de trazar (Ford Motor Co.,
Método de ensayo BI 6-1, Pt. B) para determinar la adhe
sión del revestimiento al substrato, hallándose que era
100%. En ausencia de la imprimación, la adhesión era 0%.
(En estos ensayos de adhesión se usa una herramienta es-
25 pecial para trazar un total de 100 pequeños cuadrados, ca



da uno de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^2$, en la pintura. La herramienta tiene ll bordes cortantes y se pasa dos veces a través del acabado, la segunda vez en ángulo recto con la primera vez. Se aplica cinta Scotch (3M, nº 710) al
5 área marcada, con firme presión del pulgar. Luego se retira la cinta tirando de un extremo a velocidad moderada, en ángulo de 90° respecto a la superficie. El número de cuadrados que quedan, dividido por 100, se presenta como tanto por ciento de adhesión).

10

EJEMPLO 2

Un segundo tipo de composición de imprimación era la misma que la imprimación empleada en el Ejemplo 1, pero modificada con una resina maleica en cantidad igual
15 al peso del conolímero de bloque. Este se aplicó a polipropileno, y subsiguientemente se revistió en la parte superior con cuatro revestimientos disponibles en el comercio, y se ensayó en su momento por el ensayo de cinta/punta de trazar. La adhesión fué 100% en todos los casos.
20 En ausencia de la imprimación, la adhesión fué 0% en todos los casos. Los revestimientos ensayados fueron como sigue:

25

	<u>Tipo de pintura</u>	<u>Marca registrada o fabricante</u>
	laca de nitrocelulosa	Du Pont 445
	laca acrílica	Du Pont 996
5	alquídico de soja	Cook Company
	poliuretano	Durethane 100

EJEMPLO 3

Una composición de substrato comprendía lo siguiente:

		<u>Partes en peso</u>
10	copolímero de bloque	100
	aceite extensor	100
	polipropileno	120
	blanco España	150
15	negro de humo	15

En ausencia de cualquier imprimación, una pintura de poliuretano (Durethane 100) no se adheriría a este substrato. Cuando el substrato se imprimó con la imprimación descrita en el Ejemplo 2, la adhesión
 20 fué perfecta, según se mide por el ensayo de cinta/punta de trazar descrito en el Ejemplo 1.

25

5-1-77

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:

1^a.- Un procedimiento para revestir un substrato aplicando al substrato una capa de imprimación y subsiguientemente un revestimiento superior, caracterizado porque el substrato se reviste con una composición que comprende: (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloque hidrogenado selectivamente que tiene al menos dos bloques A polímeros terminales y al menos un bloque B polímero intermedio, siendo cada bloque A polímero un bloque polímero no elastómero de un hidrocarburo monoalquénil- o monoalquénilidén-aromático, que tiene un peso molecular medio de 2.000 a 125.000, y siendo cada bloque B polímero un bloque polímero hidrogenado de un dieno conjugado, que tiene un peso molecular medio de 10.000 a 250.000, donde al menos el 80% de los dobles enlaces del bloque B polímero han sido reducidos por hidrogenación; (b) 50-150 partes en peso de una resina que sea compatible con los bloques A polímeros del copolímero de blo



que hidrogenado selectivamente en las proporciones
empleadas; y (c) no más de 5 partes en peso de acei
te para la formación de la capa de imprimación, tras
lo cual se aplica a la capa de imprimación la compo
5 sición de revestimiento superior.

2ª.- Un procedimiento según la reivindica
ción 1ª, caracterizado porque se emplea una composi
ción de imprimación, que contiene un copolímero de blo
que hidrogenado selectivamente en el que cada bloque A
10 polímero del copolímero de bloque hidrogenado selecti
vamente tiene un peso molecular medio comprendido en
tre 5.000 y 40.000.

3ª.- Un procedimiento según la reivindica
ción 1ª, caracterizado porque se emplea una composi
15 ción de imprimación, que contiene un copolímero de blo
que hidrogenado selectivamente en el que cada bloque B
polímero del copolímero de bloque hidrogenado selecti
vamente es un bloque polímero hidrogenado en el que al
menos el 95% de los dobles enlaces se ha reducido por
20 hidrogenación.

4ª.- Un procedimiento según la reivindica
ción 1ª o 3ª, caracterizado porque se emplea una compo
sición de imprimación, que contiene un copolímero de
bloque hidrogenado selectivamente en el que cada bloque
25 B polímero del copolímero de bloque hidrogenado selec-

6-1-77

tivamente tiene un peso molecular medio comprendido entre 25.000 y 150.000.

5 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplea una composición de imprimación que está exenta de aceite.

10 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplea una composición de imprimación que contiene adicionalmente 50-150 partes en peso de una resina carboxilada que está esencialmente exenta de halógeno, es tando comprendido el índice de ácido de la resina entre 15 y 60.

15 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque se emplea una resina carboxilada que es al menos parcialmente compatible con los bloques A polímeros del copolímero de bloque hidrogenado selectivamente, y es en gran medida incompatible con los bloques B polímeros hidrogenados.

20 8ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 6ª-7ª, caracterizado porque se emplea una resina carboxilada que es el producto de reacción de un dieno conjugado, un ácido de colofonia, un ácido graso insaturado o una mezcla de ellos, con un poliacido carboxí
25 lico insaturado o un anhídrido del mismo.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque se emplea una resina carboxilada esterificada con un alcohol polivalente.

5 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque se emplea una resina carboxilada que es el producto de reacción de colofonia con anhídrido maleico, estando esterificado el producto de reacción con glicerina,

10 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se aplica al sustrato la composición de imprimación, de modo que el espesor de la capa de imprimación está comprendido entre 0,1-1,5 mm.

15 12ª.- Un procedimiento para revestir un sustrato.

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

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

20

Madrid, 13.ENE.1977

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

25

6-1-77 CAL.