

Comunicación al Registro de Patentes
con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	475.106
FECHA DE PRESENTACION	15-11-1978

10 A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
137259/77	17-11-1977	Japón
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ESTRUCTURAS LIGADAS DE RESINA DE OLEFINA-METAL"		
71 SOLICITANTE (ES)		
JAPAN CROWN CORK CO., LTD. (5320)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
31-5, Shinbashi 4-Chome, Minato-ku, Tokyo, Japón		
72 INVENTOR (ES)		
Fumio Mori, Isao Ichinose y Go Kunimoto		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.397)		

1

Antecedentes de la invención

(1) Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una estructura ligada de resina de olefina-metal. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar una estructura ligada de resina de olefina-metal en la que una capa de resina de olefina está unida a un sustrato de metal a través de una capa de imprimación que comprende una combinación específica de una resina modificada con un monómero olefinicamente no saturado que contiene un grupo polar y una resina de base formadora de película de recubrimiento, y que tiene una nueva distribución en capas múltiples, estructura en la que ambas resinas están distribuidas con gradientes de concentración con respecto a la dirección del espesor.

5

10

15

(2) Descripción de la técnica anterior

Como pieza de cierre hermético o estanca para un tapón de cápsula u otro cierre de un recipiente, se ha usado ampliamente un producto formado aplicado como recubrimiento una pintura protectora superficial sobre una lámina metálica, transformando por moldeo la lámina metálica recubierta en una envuelta de cápsula, un tapón o similar, y uniendo una empaquetadura a la cara interior del tapón o la envuelta moldeados. Las resinas de poliolefinas tales como la resina de polietileno tienen un excelente efecto higiénico para los alimentos y similares y una resistencia muy alta a la humedad. Por consiguiente, se prefieren como empaquetaduras de los cierres de recipientes. Sin embargo,

20

25

30

1 tienen el defecto fatal de que es muy deficiente su aptitud para unirse a un sustrato metálico.

Hasta ahora se han propuesto varias pinturas de recubrimiento interior (imprimaciones) para mejorar la aptitud de unión entre una resina de poliolefina y un sustrato de metal.

Como ejemplo típico de tal pintura de recubrimiento interior, puede citarse una composición que comprende una resina de base formadora de película de recubrimiento, tal como una resina epoxídica, y, dispersada en ella, una resina de olefina modificada con monómeros etilénicamente no saturados que contienen grupos polares, tal como polipropileno o polietileno modificados con un ácido carboxílico etilénicamente no saturado. Esta pintura de recubrimiento interior es excelente en cierto grado en comparación con una pintura similar exenta de resina de olefina modificada, con respecto a su aptitud para unirse a una resina de poliolefina. Sin embargo, esta pintura de recubrimiento interior es aún insuficiente para lograr el objeto de unir una empaquetadura de una resina de poliolefina a la cara interior de un cierre de un recipiente, de modo tan fuerte que la empaquetadura no se desprende por peladura. Además, el uso de una pintura de recubrimiento interior formada incorporando tal resina modificada en una resina de base formadora de película de recubrimiento da como resultado el serio problema de que se reduce drásticamente la resistencia a la corrosión sobre la superficie de un sustrato de metal.

Como se deduce de la ilustración anterior, la pintura de recubrimiento interior para unir una resina de

1 - poliolefina es aún insuficiente en cuanto a la combinación de la resistencia a la peladura y la resistencia a la corrosión.

Breve resumen de la invención

5 Se ha encontrado que cuando una capa de resina de olefina se une a un sustrato de metal a través de una capa de imprimación, si se elige una resina (A) de olefina modificada con monómeros etilénicamente no saturados que contienen grupos polares, que tiene una concentración espe-
20 cífica de grupos polares y un grado específico de cristalización, y esta resina modificada (A) y una resina (B) de base formadora de película de recubrimiento se incorporan en una proporción específica en un disolvente mixto específico para formar una pintura, y se forma una capa de imprimación usando esta pintura, puede obtenerse una nueva estructura de distribución en capas múltiples, que comprende
15 la resina de base (B) distribuida predominantemente en la porción contigua a la superficie del sustrato de metal, y la resina modificada (A) distribuida predominantemente en la porción contigua a la capa de resina de olefina, y que
20 tiene gradientes de concentración de los dos componentes (A) y (B) con respecto a la dirección de espesor, y que en virtud de la presencia de esta capa de imprimación, la resistencia de la unión entre el sustrato de metal y la resina de olefina, y la resistencia a la corrosión del sustrato de metal pueden aumentarse notablemente, y también puede mejorarse la procesabilidad de la estructura ligada de resina de olefina-metal.

25
30 Por lo tanto, es un objeto primario de la presente invención proporcionar una estructura ligada de resina

1 de olefina-metal, en la que una resina de olefina está uni
da a un sustrato de metal a través de una capa imprimadora
que tiene una nueva estructura de distribución en capas
múltiples, en la que una resina (B) de base formadora de
5 película de recubrimiento está distribuida predominantemen
te en la porción contigua a la superficie del sustrato de
metal, y una resina (A) de olefina modificada está distri
buida predominantemente en la porción contigua a la super
ficie de una capa de la resina de olefina.

10 Otro objeto de la presente invención es propor
cionar una estructura ligada de resina de olefina-metal,
en la que puede obtenerse siempre de modo estable una exce
lente combinación de alta adhesión y alta resistencia a la
corrosión, incluso en una producción masiva práctica, y la
15 resistencia de la unión y la resistencia a la corrosión pue
den mantenerse de modo estable a los altos niveles neces
arios incluso cuando se someten a un tratamiento severo tal
como un prensado, y a un procedimiento de preparación de
tal excelente estructura ligada de resina de olefina-metal.

20 Otro objeto más de la presente invención es pro
porcionar un cierre para recipientes, tal como un tapón de
cápsula, que incluye una empaquetadura de resina de olefi
na que tiene un excelente efecto, desde el punto de vista
higiénico, para alimentos y otros materiales contenidos,
25 cierre del recipiente que es de excelente resistencia a la
corrosión per se, y de excelente resistencia al desprendi
miento por peladura de la empaquetadura del cierre.

Otros objetos y ventajas de la presente inven
ción se deducirán de la descripción que se da más adelan
te.

30

27118

1 Según un aspecto fundamental de la presente in-
vención, se proporciona una estructura ligada de resina de
olefina-metal, que comprende un sustrato metálico y una ca-
pa de resina de olefina unida al sustrato de metal a tra-
5 vés de una capa imprimadora, comprendiendo dicha capa de
imprimación (A) una resina de olefina modificada por monó-
meros etilénicamente no saturados que contienen grupos po-
lares (denominada en adelante "resina de olefina modifica-
da") que contiene grupos polares en una concentración de
10 0,01 a 200 miliequivalentes por 100 g del polímero, y que
tiene un grado de cristalización de al menos 50%, y (B)
una resina de base formadora de película de recubrimiento,
en una proporción en peso (A)/(B) de desde 0,2/99,8 a
15 40/60, y teniendo dicha capa de imprimación una estructura
de distribución en capas múltiples, que tiene tales gra-
dientes de concentración de ambos componentes (A) y (B) con
respecto a la dirección del espesor que la resina de base
(B) está distribuida predominantemente en la porción conti-
gua a la superficie del sustrato de metal, y la resina de
20 olefina modificada (A) está distribuida predominantemente
en la porción contigua a la superficie de la capa de resi-
na de olefina, donde dicha capa de imprimación está dividi-
da en tres subcapas con respecto a la dirección del espe-
sor, la proporción de distribución definida por la fórmula

$$D_X = \frac{W_X \times 10.000}{W \times C_A}$$

25 donde D_X representa la proporción de distribu-
ción, W representa el peso (mg/dm^2) de la capa
imprimadora por unidad de superficie, C_A repre-
senta el contenido medio (% en peso) de la resi-
30

1 na de olefina modificada en la capa imprimadora,
y W_x representa el peso (mg/dm^2) de la resina de
olefina modificada en cada subcapa por unidad de
superficie,

5 es al menos de 50% en la subcapa contigua a la capa de re-
sina de olefina, y la proporción de distribución no es su-
perior a 10% en la subcapa contigua a la superficie del
sustrato de metal.

10 Según otro aspecto fundamental de la presente in-
vención, se proporciona un procedimiento de preparación de
estructuras ligadas de resina de olefina-metal, que com-
prende aplicar una pintura de recubrimiento interior sobre
un sustrato de metal, y unir por fusión una capa de resina
15 de olefina al sustrato de metal, a través de una capa de
la pintura de recubrimiento interior, donde dicha pintura
de recubrimiento interior comprende (A) una resina de ole-
fina modificada con monómeros etilénicamente no saturados
que contienen grupos polares en una concentración de 0,01
a 200 miliequivalentes por 100 g del polímero, y que tiene
20 un grado de cristalización de al menos 50%, y (B) una resi-
na de base formadora de película de recubrimiento en una
proporción en peso (A)/(B) de desde 0,2/99,8 a 40/60 en un
disolvente mixto que contiene al menos 70% en peso de un
componente disolvente que tiene un parámetro de solubili-
25 dad de desde 8,5 a 9,5, en el que la diferencia entre el
punto de ebullición de un disolvente que tiene un punto de
ebullición superior y el punto de ebullición de un disol-
vente que tiene un punto de ebullición inferior es al me-
nos de 20°C.

30

27118

1 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Se describirá ahora con detalle la presente invención.

5 Como sustrato de metal de la presente invención pueden usarse metales y aleaciones tales como hierro, acero, cobre, aluminio, zinc, acero inoxidable, bronce, cupro níquel, duraluminio, y aleaciones coladas por inyección. Además, el sustrato de metal puede estar compuesto de acero recubierto con zinc, estaño, cromo o similar, o acero tratado con ácido fosfórico o ácido crómico, o tratado electrolíticamente con ácido crómico. La forma del sustrato de metal no es particularmente crítica. Por ejemplo, el sustrato de metal puede estar en forma de una hoja metálica, una plancha fina laminada, un panel, una chapa, un cilindro, una viga, otro material formado, un alambre, un alambre trenzado, una cápsula, un tapón, otro recipiente, un material de construcción o un armazón de un vehículo. La presente invención puede aplicarse preferiblemente a una chapa de acero sin tratar (llamada chapa negra), una chapa de acero que tiene la superficie tratada con ácido fosfórico o ácido crómico, o tratada electrolíticamente con ácido crómico, y una chapa de acero que tiene la superficie recubierta electrolíticamente o recubierta por fusión con estaño, zinc o similar. Cuando la presente invención se aplica a estos sustratos de metal, la aptitud de unión a una resina de olefina puede mejorarse de modo eficaz, mejorando al mismo tiempo notablemente la resistencia a la corrosión de los sustratos metálicos. Para conseguir un efecto anticorrosivo, la superficie del sustrato de metal puede recubrirse previamente con un imprimador conoci-

10
15
20
25
30

1 do, tal como una resina epoxi-amínica, una resina fenol-
-epoxídica, una resina de epoxi-urea, una resina fenol-epo
xi-vinílica, una resina epoxi-vinílica o similares.

5 Una de las características importantes de la pre
sente invención es que cuando una resina de olefina se une
a un sustrato de metal a través de una capa de imprima-
ción, usando una combinación de una resina de olefina modi
ficada específica (A) y una resina de base (B) formadora
de película de recubrimiento como capa imprimadora, en la
10 capa imprimadora se pone de manifiesto una estructura de
distribución en capas múltiples que tiene tales gradientes
de concentración de los componentes con respecto a la di-
rección del espesor que la resina de base (B) está distri-
buida predominantemente en la porción contigua a la super-
ficie del sustrato de metal, y la resina de olefina modifi
15 cada (A) está distribuida predominantemente en la porción
contigua a la superficie de la capa de resina de olefina.

En la presente invención, es importante que la
resina de olefina modificada (A) usada en la presente in-
20 vención contenga grupos polares tales como los descritos
más adelante en una concentración de 0,01 a 200 miliequiva
lentes por 100 g de polímero, preferiblemente de 0,1 a 70
miliequivalentes por 100 g del polímero, y tenga un grado
de cristalización de al menos 50%, preferiblemente al me-
25 nos 70%. Es decir, para manifestar la estructura antedicha
de distribución en capas múltiples en la capa imprimadora
y mejora la resistencia mecánica de la unión entre la capa
de poliolfina y la capa de imprimación, la resistencia de
la unión al agua o agua caliente, la procesabilidad del
30 área ligada, es importante que se cumplan los anteriores

1 requerimientos en la resina (A) de olefina modificada.

El grado de cristalización de la resina de olefina modificada tiene una influencia importante en la propiedad de formación en la capa imprimadora de la estructura antes citada de distribución de capas múltiples que tiene gradientes de concentración específicos con respecto a la dirección del espesor. A propósito de esto, el grado de cristalización que se cita en la presente memoria y en las reivindicaciones anexas está determinado según el método de difracción de rayos X descrito en el Journal of Polymer Science, 18, págs. 17-26 (1955) (S.L. Aggarwal y G.D. Tilley). Cuando el grado de cristalización es inferior a 50% en la resina modificada (A), es posible dispersar la resina de olefina modificada (A) en la resina de base (B) formadora de película de recubrimiento, pero es muy difícil distribuir la resina (A) de olefina modificada predominantemente en la porción de la cara superior de la capa de imprimación, es decir en la porción contigua a la capa de resina de olefina.

La concentración de grupos polares en la resina de olefina modificada (A) tiene una influencia importante en la compatibilidad o afinidad de la resina (A) de olefina modificada con la resina de base (B) formadora de película de recubrimiento y la capa de poliolefina, y también en la propiedad de formar, en la capa imprimadora, la estructura de distribución en capas múltiples que tiene gradientes de concentración con respecto a la dirección del espesor. Cuando la concentración de grupos polares en la resina (A) de olefina modificada es inferior al intervalo antes citado, la compatibilidad de la resina (A) de olefina modificada con la resina de base (B) se disminuye, y como resultado,

1 aunque la resina de olefina modificada (A) esté distribuida
predominantemente en la porción de la cara superior de la
capa primaria, difícilmente puede formarse una unión con
una resistencia satisfactoria entre la capa de poliolefina
5 y la capa de imprimación.

Si la concentración de grupos polares en la resina de olefina modificada (A) excede del intervalo antes citado, difícilmente puede lograrse una unión con resistencia satisfactoria entre la capa de poliolefina y la capa imprimadora, o a causa de una compatibilidad o afinidad demasiado alta de la resina de olefina modificada (A) con la resina de base (B), es difícil formar una estructura de distribución en capas múltiples en la que la resina de olefina modificada (A) esté distribuida predominantemente en la porción de la cara superior de la capa de imprimación.

Por el contrario, cuando se selecciona y se usa una resina de olefina modificada que tiene un grado de cristalización de al menos 50% y que contiene grupos polares en una concentración de 0,01 a 200 miliequivalentes por 100 g del polímero como resina (A) de olefina modificada según la presente invención, es posible poner de manifiesto de modo prominente en la primera capa una estructura de distribución en capas múltiples en la que la resina de olefina modificada (A) está distribuida predominantemente en la porción superior, y la resina de base (B) está distribuida predominantemente en la porción inferior, y es posible unir la capa de resina de olefina al sustrato de metal con una resistencia superior, a través de la estructura de distribución de específica de resina de olefina modificada-resina de base de la capa imprimadora. Además, aunque la incorporación

1 de una resina de olefina modificada en la capa de imprima-
 ción tiende a reducir la resistencia a la corrosión del sus-
 trato de metal, si se manifiesta la estructura de distribu-
 ción en capas múltiples antes citada en la capa de imprima-
 5 ción según la presente invención, es posible dar al sustra-
 to metálico una alta resistencia a la corrosión, comparable
 a la resistencia a la corrosión obtenible por medio de una
 capa de imprimación exenta de una resina de olefina modifi-
 cada.

10 En la presente invención, cualquiera de los pro-
 ductos formados incorporando monómeros etilénicamente no sa-
 turados que contienen grupos polares conocidos en las cade-
 nas principales o laterales de resinas de olefinas por tra-
 tamientos conocidos, tales como copolimerización por injer-
 15 to, copolimerización en bloque, copolimerización al azar y
 tratamiento terminal, pueden usarse como resina de olefina
 modificada en la presente invención, de modo que se cumplan
 los requerimientos anteriores.

20 Como monómeros etilénicamente no saturado que con-
 tiene grupos polares, pueden usarse monómeros que tienen un
 grupo carbonilo ($\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-}$) derivados de un ácido carboxílico,

una sal de ácido carboxílico, un anhídrido carboxílico, un
 éster de ácido carboxílico, una amida o imida de ácido car-
 25 boxílico, un aldehído o una cetona, monómeros que tienen un
 grupo hidroxilo, monómeros que tienen un grupo éter y monó-
 meros que tienen un anillo de oxirano ($\text{-}\overset{\text{O}}{\triangle}{\text{C}}\text{-}$). Estos mo-

nómeros pueden usarse aisladamente o en forma de una mezcla
 de dos o más de ellos. Son ejemplos adecuados de monómeros

1 los siguientes:

(1) Monómeros que contienen grupos carbonilo:

5 (1-A) Ácidos carboxílicos etilénicamente no saturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido 5-norbornen-2,3-dicarboxílico.

10 (1-B) Anhídridos carboxílicos etilénicamente no saturados tales como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido 5-norbornen-2,3-dicarboxílico y anhídrido tetrahidroftálico.

15 (1-C) Esteres etilénicamente no saturados, tales como acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, maleato de monoetilo, maleato de dietilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

(1-D) Amidas e imidas etilénicamente no saturadas tales como acrilamida, metacrilamida y maleimida.

20 (1-E) Aldehidos y cetonas etilénicamente no saturados tales como acroleína, metacroleína, vinilmetil cetona y vinilbutil cetona.

(2) Monómeros que tienen grupos ciano tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

25 (3) Monómeros que tienen grupos hidroxilo tales como gamma-hidroximetacrilato de propilo y beta-hidroxiacrilato de etilo.

(4) Monómeros que contienen grupos éter tales como éter vinilmetílico, éter viniletílico y éter aliletílico.

30 (5) Monómeros que contienen anillos oxirano tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y éter glicidilvinílico.

1 En la presente invención, entre los monómeros anteriores se prefieren especialmente los ácidos carboxílicos etilénicamente no saturados y los anhídridos carboxílicos etilénicamente no saturados. Estos monómeros se usan solos
5 o en combinación con otros monómeros para la modificación de las resinas de olefinas.

 Tal monómero que contiene grupos polares se une a la cadena principal o lateral de una resina de olefina de modo que la concentración de grupo polar esté en el intervalo antes citado y el grado de cristalización de la resina
10 de olefina modificada resultante sea el menos de 50%.

 Como olefina, pueden citarse por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, penteno-1 y 4-metilpenteno-1. Estas olefinas se usan solas o en forma de una mezcla de dos o
15 más de ellas.

 Para modificar una resina de olefina de modo que se cumplan los requerimientos anteriores, por ejemplo en el caso del tratamiento por injerto, es necesario seleccionar una resina de olefina con un grado de cristalización de al
20 menos 50% como resina de olefina de partida, y efectuar el tratamiento de injerto en condiciones tales que el grado de cristalización de la resina de olefina no se reduzca a menos de 50%. Por esta razón se emplea preferiblemente como polímero central polietileno de alta densidad o polipropileno isotáctico, o un copolímero de metileno-propileno altamente cristalino. Además, en condiciones de injerto suaves
25 tales que no causen ninguna reducción sustancial del grado de cristalización, pueden usarse también polietileno de densidad media y polietileno de baja densidad con un grado de cristalización superior a 50%.

1 El tratamiento de injerto puede efectuarse en con-
diciones conocidas siempre que se cumplan los requerimien-
tos anteriores. Por ejemplo, cuando un polímero central com-
5 puesto de una resina de olefina se pone en contacto con un
monómero etilénicamente no saturado que contiene grupos po-
lares, en presencia de un iniciador de radicales o bajo
aplicación de medios de iniciación por radicales, puede ob-
tenerse fácilmente una resina de olefina modificada. El po-
lím^{er}o central puede ponerse en contacto con el monómero en
10 un sistema en disolución homogéneo, un sistema heterogéneo
sólido-líquido o sólido-gas, o un sistema fundido homogéneo.
Como iniciador de radicales pueden citarse por ejemplo los
peróxidos orgánicos, tales como el peróxido de dicumilo, hi-
droperóxido de terc-butilo, peróxido de dibenzoilo y peróxi-
15 do de dilaurilo, y azonitrilos, tales como azobisisobutiro-
nitrilo y azobisisopropionitrilo. Estos iniciadores se usan
en cantidades catalíticas conocidas. Como medios iniciado-
res por radicales pueden citarse, por ejemplo, las radiacio-
nes ionizantes tales como rayos X, rayos gamma y rayos de
20 electrones, rayos ultravioletas, combinaciones de rayos ul-
travioleta con sensibilizantes, y medios mecánicos de ini-
ciación por radicales, tales como el amasado (masticación)
y la vibración ultrasónica.

25 En el caso de la reacción del sistema en disolu-
ción homogénea, la resina de olefina, el monómero y el ini-
ciador se disuelven en un disolvente aromático tal como to-
lueno, xileno o tetralina, y se efectúa la reacción de in-
jerto. La olefina modificada resultante se recupera en for-
ma de un precipitado. En el caso de la reacción en el siste-
30 ma heterogéneo, un polvo de la resina de olefina se pone en

1 contacto con el monómero, o una dilución del monómero, bajo
radiaciones ionizantes para efectuar el injerto. En el caso
de la reacción en el sistema fundido homogéneo, una mezcla
de la resina de olefina y monómero, opcionalmente con el
5 iniciador, se extruye en estado fundido por medio de una ex-
trusora o masticadora para formar una resina de olefina mo-
dificada. En todos los casos la resina de olefina modifica-
da resultante puede someterse a un tratamiento de purifica-
ción, tal como lavado o extracción para separar el monómero
10 que no ha reaccionado, el homopolímero o el iniciador resi-
dual. Además, cuando la resina de olefina modificada resul-
tante se recristaliza a partir de un disolvente aromático
tal como se ha citado antes, y se controlan adecuadamente
las condiciones de cristalización, puede ajustarse el tama-
ño de partícula.
15

Puede prepararse fácilmente una resina de olefina
modificada (A) que se usa en la presente invención, del mo-
do antedicho.

20 Puede usarse cualquiera de las resinas de base co-
nocidas para la formación de capas imprimadoras anticorrosi-
vas como resina de base (B) formadora de película de recu-
brimiento en la presente invención. En general, para formar
la estructura de distribución en capas múltiples antes cita-
da en la capa de imprimación, y aumentar la aptitud de la
25 capa imprimadora para unirse al sustrato de metal, se pre-
fiere usar una resina de base formadora de película de recu-
brimiento (B) que tiene una densidad superior, en al menos
0,1, a la densidad de la resina de olefina modificada (A),
generalmente una densidad de 1,2 a 1,3, y que contiene gru-
pos funcionales seleccionados del grupo que consta de gru-
30

1 -pos hidroxilo y grupos carbonilo en una concentración de al
menos 1 miliequivalente por gramo del polímero, y especial-
mente 3 a 20 miliequivalentes por gramo del polímero.

5 Cuando se usa una resina de base que tiene una
densidad superior en al menos 0,1 a la densidad de la resi-
na de olefina modificada (A), se hace mucho más fácil lo-
grar la estructura específica en distribución en capas múlti-
ples que tiene gradientes de concentración especificados
10 en la presente invención en la capa de imprimación. Además,
si la concentración de grupos funcionales tales como grupos
hidroxilo o carbonilo en la resina de base es al menos de 1
miliequivalente por gramo del polímero, pueden mejorarse
más la adhesión de la capa imprimadora al sustrato de metal
y la resistencia a la corrosión.

15 En la resina de base a emplear para formar una ca-
pa de imprimación en la presente invención, pueden incluir-
se grupos hidroxilo, en la cadena principal o lateral del
polímero, en forma de un grupo hidroxilo alcohólico, un gru-
po hidroxilo fenólico o una mezcla de los mismos, y pueden
20 introducirse grupos carbonilo en la cadena principal o late-
ral del polímero en forma de un ácido carboxílico, sal de
ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amida de áci-
do carboxílico, cetona, imida, urea o uretano.

25 Se selecciona una resina que cumple los requeri-
mientos anteriores entre los vehículos de resinas termoesta-
bles y termoplásticas usados corrientemente en la técnica
de las pinturas. Por ejemplo, pueden usarse resinas termoes-
tables tales como resinas de fenolformaldehído, resinas de
urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resi-
nas de xileno-formaldehído, resinas epoxídicas, resinas al-

1 quídicas, resinas de poliéster, resinas acrílicas termoesta-
bles, resinas de uretano y sus mezclas, y resinas termoplás-
ticas, tales como resinas acrílicas, copolímeros de cloruro
de vinilo-acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vini-
5 lo-acetato de vinilo-ácido maleico, resinas de vinil buti-
ral, otras resinas vinílicas, copolímeros de estireno-buta-
dieno-éster de ácido acrílico, resinas de poliamida y resi-
nas de petróleo, siempre que cumplan los requerimientos an-
teriores.

10 Se emplean preferiblemente las llamadas resinas
termoestables como resinas de base para la formación de im-
primadores en la presente invención, y, entre ellas, se pre-
fieren especialmente las pinturas de resina fenólica-resina
epoxídica, pinturas de resina de urea-resina epoxídica, pin-
15 turas de resina de melamina-resina epoxídica y pinturas de
resina fenólica-resina vinílica.

En la formación de una composición de recubrimien-
to para preparar una capa de imprimación la resina de olefi-
na modificada (A) se combina con la resina de base (B) for-
20 madora de película de recubrimiento, en una proporción en
peso (A)/(B) de desde 0,2/99,8 a 40/60. En la presente in-
vención, como en la capa imprimadora la resina de base (B)
está distribuida predominantemente en la porción contigua
al sustrato de metal, y la resina de olefina modificada (A)
25 está distribuida predominantemente en la porción contigua a
la capa de resina de olefina unida al sustrato de metal a
través de la capa de imprimación, incluso si el contenido de
la resina de olefina modificada (A) es de sólo 0,2% en pe-
so, puede aumentarse la fuerza de unión entre la capa imprí-
30 madora y la capa de resina de olefina, e incluso si el con-

1 tenido de la resina de base (B) es de sólo 60% en peso, pue
de mejorarse la adhesión entre la capa imprimadora y el sus
trato de metal.

5 La cantidad de la capa imprimadora extendida como
recubrimiento sobre la superficie de metal, es decir el pe
so de sólidos de resina no volátiles por unidad de superfi
cie del sustrato de metal, es preferiblemente de 10 a 500
mg/dm², especialmente de 30 a 100 mg/dm². Si la cantidad
aplicada como recubrimiento de la capa imprimadora está den
10 tro de este intervalo preferido, puede lograrse una buena
combinación de alta resistencia a la corrosión y alta adhe
sión. Se prefiere particularmente que la cantidad aplicada
como recubrimiento de la resina de olefina modificada (A)
sea de 0,01 a 100 mg/dm², especialmente 0,1 a 10 mg/dm², y
15 la cantidad aplicada como recubrimiento de la resina de ba
se (B) sea de 1 a 500 mg/dm², especialmente 10 a 100 mg/dm².

Se prepara una composición líquida de recubrimien
to que comprende la resina de olefina modificada (A) y a re
sina de base (B) en la proporción en peso antes citada en
20 un disolvente mixto como se describe más adelante, esta com
posición se aplica a la superficie del sustrato de metal a
unir con la resina de olefina, y el disolvente mixto se eva
pora para poner de manifiesto la nueva estructura de distri
bución en capas múltiples antedicha en la capa imprimadora
25 resultante.

Para poner de manifiesto de modo eficaz la estruc
tura de distribución en capas múltiples en la capa de impri
mación, es importante que el disolvente mixto contenga al
menos 70% en peso de un componente disolvente que tiene un
30 parámetro de solubilidad (valor Sp) de 8,5 a 9,5, y la dife

1 rencia entre el punto de ebullición de un disolvente (S_1)
que tiene un punto de ebullición superior en el disolvente
mixto, y el punto de ebullición de un disolvente (S_2) que
tiene un punto de ebullición inferior en el disolvente mixto,
5 to, ha de ser al menos de 20°C, y preferiblemente al menos
25°C.

Quando se usa un disolvente que tiene un parámetro de solubilidad (valor S_p) incluido en el intervalo anterior, en una cantidad de al menos el 70% en peso, basado en
10 el disolvente mixto total, la resina de base (B) puede disolverse completamente en el disolvente mixto, y la resina de olefina modificada (A) se dispersa o pone en suspensión en forma de partículas finas que tienen un tamaño del llamado de emulsión, por ejemplo 2 a 50 micras, especialmente 5
15 a 20 micras. Si la pintura así preparada se aplica como recubrimiento y se estufa, puede formarse establemente la estructura de distribución en capas múltiples antes citada. Cuando no hay contenido en el disolvente mixto un disolvente que tiene un parámetro de solubilidad (valor S_p) incluido en el intervalo anterior, o su contenido es inferior a
20 70% en peso, ordinariamente es difícil formar una pintura que tenga el estado de dispersión antes citado y sea capaz de formar una estructura de distribución en capas múltiples.

Quando se usa un solo disolvente o cuando la diferencia de los puntos de ebullición es superior a 20°C si se
25 usa una pluralidad de disolventes, es difícil formar una capa de imprimación que tenga la estructura antedicha de distribución en capas múltiples, y la precesabilidad del sustrato de metal recubierto de imprimación o la estructura ligada de poliolefina-metal no son satisfactorias. Por el con

1 trario, cuando la resina de olefina modificada (A) y la re-
sina de base (B) se disuelven en el disolvente mixto especí-
fico antes citado, y la pintura resultante se aplica como
recubrimiento y se seca, y como se verá en los ejemplos más
5 adelante, se forma una estructura en capas múltiples en la
que la resina de olefina modificada está distribuida predom-
inantemente en la porción superficial del recubrimiento re-
sultante. La razón no se ha aclarado completamente, pero se
cree que en las condiciones de secado o estufado de la pin-
10 tura aplicada, se cambia la temperatura del recubrimiento
la composición disolvente, con un cierto gradiente mientras
los disolventes se evaporan, y este cambio favorece la for-
mación de la estructura de distribución en capas múltiples.

El disolvente (S_1) que tiene un punto de ebulli-
15 ción superior se usa en una cantidad de 10 a 70% en peso,
especialmente 20 a 60% en peso, basado en los disolventes
totales, y el disolvente (S_2) que tiene un punto de ebulli-
ción inferior se usa en una cantidad de 10 a 70% en peso,
especialmente 20 a 60% en peso, basado en los disolventes
20 totales. Las combinaciones adecuadas de disolventes que sa-
tisfacen los requerimientos anteriores se seleccionan de ce-
tonas, tales como acetona, metiletil cetona, metilisobutil
cetona, ciclohexanona e isoforona, alcoholes tales como di-
acetona alcohol, n-butanol, metilcelosolve y butilcelosol-
25 ve, e hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno
y decalina.

Son ejemplos de combinaciones adecuadas de disol-
ventes las de metilisobutil cetona/metiletil cetona, metil-
isobutil cetona/diacetona alcohol/xileno, y n-butanol/xile-
no/ ciclohexanona/isoforona.

1 Se prepara una composición de recubrimiento para
la formación de la capa de imprimación, por ejemplo, disol-
viendo la resina de base (B) en uno o más de los disolven-
tes anteriores para formar una disolución, y añadiendo la
5 resina de olefina modificada (A) en forma de una disolu-
ción en, por ejemplo, xileno caliente o en decalina, a la
disolución de resina de base para formar una composición
homogénea. En general, se prefiere que la concentración de
resina en la composición líquida de recubrimiento así for-
10 mada sea de 10 a 50% en peso.

Cuando se forma una capa de imprimación sobre la
superficie del sustrato de metal, la superficie del sustra-
to de metal puede desengrasarse y lavarse según medios co-
nocidos si se desea, y la composición líquida de recubri-
15 miento antes citada se aplica a la superficie del sustrato
de metal según medios de recubrimiento conocidos, tales co-
mo recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulveri-
zación, recubrimiento con cilindros, recubrimiento con re-
cubridor de barra, recubrimiento electrostático y recubri-
20 miento por deposición eléctrica.

La composición líquida de recubrimiento aplicada
al sustrato de metal se seca o se estufa después con calen-
tamiento. En general, se prefiere efectuar el calentamien-
to a una temperatura superior al punto de fusión de la re-
25 sina de olefina modificada (A), especialmente 150 a 200°C.
Por medio de este tratamiento térmico, la resina de base
(B) se distribuye predominantemente en la porción contigua
al sustrato de metal, y la resina de olefina modificada
(A) se distribuye en la porción superficial de la capa de
30 imprimación, con lo que se forma una estructura de distri-

1 -bución en capas múltiples. La razón no se ha elucidado com
plotamente. Se cree, sin embargo, que en la combinación de
la resina de olefina modificada (A) y la resina de base
(B) que tiene las propiedades específicas antes citadas,
5 en las condiciones de secado se provoca una tendencia a
causar una separación de fases entre las dos resinas, y se
hace que la resina de olefina modificada (A), que tiene un
peso específico inferior, ascienda a la porción superfi-
cial, y que esta tendencia a causar la separación de fases
10 se favorece por la evaporación de los disolventes. En el
caso en que la resina de base es una resina termoestable,
el curado de la resina de base se provoca por el tratamien-
to térmico, y se cree que la formación de la estructura de
distribución en capas múltiples se favorece también por el
15 curado de la resina de base.

Puede usarse cualquier dispositivo de calenta-
miento para este tratamiento térmico, siempre que la tempe-
ratura esté dentro del intervalo antes citado. Por ejem-
plo, pueden usarse opcionalmente en la presente invención
20 hornos de calentamiento de los usados comúnmente para el
estufado de recubrimiento, tales como un horno de aire ca-
liente, un horno de calentamiento por infrarrojos, un hor-
no de calentamiento por inducción de alta frecuencia, y si-
milares.

25 Desde el punto de vista de la facilidad de opera-
ción y la productividad, lo más preferido es que la resina
de olefina modificada (A) y la resina de base (B) que cong-
tituye la capa de imprimación se apliquen en forma de una
composición de recubrimiento líquida que comprende ambas
30 resinas. También puede formarse una capa de imprimación

1 que tiene la estructura antedicha de distribución en capas múltiples según el método siguiente.

5 Una disolución que contiene la resina de base (B) sola se aplica como recubrimiento sobre la superficie limpia del sustrato de metal, una disolución o dispersión fina de la resina de olefina modificada (A) se extiende como recubrimiento sobre el recubrimiento de la resina de base, y el recubrimiento compuesto resultante se calienta a una temperatura superior al punto de fusión de la resina de olefina modificada (A). En este caso, para disolver ambas resinas una en otra en la superficie de separación entre los dos recubrimientos de resina y formar una capa imprimadora de estructura de distribución en capas múltiples que tiene una alta resistencia a la peladura, es importante aplicar como recubrimiento una disolución o dispersión de la resina de olefina modificada (A) sobre un recubrimiento no estufado de la resina de base (B), y que el recubrimiento compuesto se caliente a una temperatura superior al punto de fusión de la resina de olefina modificada (A).
10 Por ejemplo; cuando un recubrimiento de la resina de olefina modificada se forma sobre un recubrimiento estufado de la resina de base, no puede obtenerse en absoluto una estructura de poliolefina-metal que tiene una alta resistencia de la unión. Se considera que la razón es que se causa fácilmente una separación por peladura entre la capa de resina de base y la capa de resina de olefina modificada. Es decir, cuando se adopta este último método de recubrimiento, es importante que haya suficiente mezclado de ambas resinas en la superficie de separación entre la capa de resina de base y la capa de resina de olefina modificada, o en
15
20
25
30

1 áreas adyacentes a la superficie de separación. En este mé-
todo de recubrimiento, las demás condiciones, tales como
las cantidades extendidas de las respectivas resinas, los
medios de recubrimiento y los medios de tratamiento térmi-
5 co, pueden ser las mismas que en el primer método citado.

En la presente invención, según cualquiera de
los métodos anteriores, se forma una capa de imprimación
que tiene una estructura de distribución en capas múlti-
ples, con tales gradientes de concentración con respecto a
10 la dirección del espesor, que la resina de base (B) está
distribuida predominantemente en la porción contigua a la
superficie del sustrato de metal, y la resina de olefina
modificada (A) está distribuida predominantemente en la
porción contigua a la superficie a unir a una resina de
15 olefina.

En la presente invención puede formarse una lla-
mada capa imprimadora en doble recubrimiento aplicando co-
mo recubrimiento una composición de recubrimiento imprima-
dora conocida, exenta de la resina de olefina modificada
20 (A), sobre el sustrato de metal, y aplicando después una
composición líquida de recubrimiento que contiene la resi-
na de olefina modificada (A) y la resina de base (B) a es-
te recubrimiento de imprimación.

El hecho de que la capa imprimadora formada se-
25 gún la presente invención tiene la estructura de distribu-
ción en capas múltiples antes citada puede confirmarse di-
vidiendo la capa de imprimación en la dirección del espe-
sor en las tres subcapas siguientes: una subcapa superior
(L_S), la más próxima al sustrato de metal; una subcapa in-
30 termedia (L_M), y una subcapa inferior (L_B), y determinando

1 las proporciones de distribución (contenidos, en %) de la resina de olefina modificada en las respectivas subcapas.

5 Más específicamente, se hace que un recubrimiento de imprimación tratado térmicamente entre en contacto con lana de acero unida a un eje de giro, y se desprende por abrasión una capa que tiene un espesor previamente determinado (alrededor de 1 micra). El componente de hierro se separa del polvo del recubrimiento desprendido usando un imán, y el polvo residual se somete a un análisis de espectro de absorción infrarroja según el método de la tableta de KBr.

10 Se elige como absorción característica de la resina de olefina modificada una absorción que no solape la absorción característica de la resina de base (B), que en general es una absorción debida a la vibración de tensión del grupo metileno a 2.920 cm^{-1} , y la concentración de la resina de olefina modificada (A) se determina con base en la curva de calibración preparada previamente.

15 En la estructura ligada de la presente invención, la capa de imprimación se caracteriza porque (1) la proporción de distribución de la resina de olefina modificada (A) es al menos 50% (todos los "%" y las "partes" son en peso si no se indica otra cosa), y especialmente al menos 70%, en la subcapa superior (L_S), y porque (2) la proporción de distribución de la resina de olefina modificada (A) no es superior a 10%, y especialmente no superior a 5%, en la subcapa inferior (L_B).

25 La proporción de distribución citada en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas está definida por la fórmula siguiente:

30

27118

$$D_X = \frac{W_X \times 10.000}{W \times C_A}$$

1
5
10
donde D_X representa la proporción de distribución, W representa el peso (mg/dm^2) de la capa de imprimación por unidad de superficie, C_A representa el contenido medio (% en peso) de la resina de olefina modificada en la capa de imprimación, y W_X representa el peso (mg/cm^2) de la resina modificada por unidad de superficie en cada subcapa [la subcapa superior (L_S), la subcapa intermedia (L_M) o la subcapa inferior (L_B)].

15
De los resultados experimentales mostrados en los ejemplos que se dan más adelante se deduce fácilmente que por formación de la estructura de distribución en capas múltiples antes citada en la capa imprimadora, la resistencia a la peladura de la estructura ligada resultante mejora notablemente, y también se mejora la resistencia a la corrosión.

20
25
30
En cuanto a la resina de olefina a aplicar a la capa de imprimación antes citada, en la presente invención, pueden usarse, por ejemplo, poliolefinas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, copolímeros de etileno/buteno-1, polibuteno-1, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/propileno y terpolímeros de etileno/propileno/dieno conjugado, y copolímeros de olefinas y poliolefinas modificadas compuestas principalmente de una olefina y que contienen una pequeña cantidad de un monómero etilénicamente no saturado distinto de una olefina. Como tal copolímero de olefina y poliolefina modificada, pueden citarse por ejemplo los copolímeros de etile-

1 no/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/acetato
de vinilo saponificados (EVAL), copolímeros de etileno/áci-
do acrílico, copolímeros de etileno/metacrilato de metilo,
5 polietilenos modificados con ácidos carboxílicos no satura-
dos, tales como ácido maleico, ácido acrílico, ácido meta-
crílico y sus ésteres, polipropilenos modificados con áci-
dos carboxílicos no saturados tales como ácido maleico, áci-
do acrílico y sus ésteres, ionómeros y polietileno clorosul-
fonado.

10 Estas resinas de olefina pueden usarse aisladamen-
te o en forma de una mezcla de dos o más de ellas. Pueden
incorporarse uno o más elastómeros, tales como caucho de
etileno/propileno (EPR), caucho de etileno/propileno/dieno
(EPDM), poliisobutileno (PIB), caucho de butilo (IIR), poli-
15 butadieno (PB), caucho natural (NR), poliisopreno estereoes-
pécifico, caucho de nitrilo (NBR) (copolímero de estire-
no/butadieno, copolímero de bloque de estireno/butadieno,
copolímero de estireno/isopreno o copolímero de estire-
no/isopreno) y policloropreno (CR), en una cantidad de 1 a
20 60% en peso, en polietileno, polipropileno o EVA, con lo
que pueden mejorarse las propiedades elásticas necesarias
para empaquetaduras o juntas estancas.

25 En la poliolefina pueden incorporarse varios adi-
tivos, según las recetas conocidas en la técnica. Por ejem-
plo, pueden incorporarse antioxidantes o estabilizantes de
tipo fenólico, de tipo de azufre orgánico, de tipo de nitró-
geno orgánico o de tipo de fósforo orgánico, lubricantes ta-
les como jabones metálicos u otros derivados de ácidos gra-
sos, cargas tales como carbonato de calcio, negro de síli-
ce, blanco de titanio, carbonato de magnesio, silicato de
30

1 magnesio, negro de humo y arcillas, y agentes colorantes.

Puede incorporarse un agente de reticulación, un agente espumante o una mezcla de ellos en la resina de olefina que se usa en la presente invención, y puede formarse una capa de resina de olefina reticulada, espumada, o reticulada y espumada. Por ejemplo, cuando se desea formar un recubrimiento de una resina de olefina de excelente resistencia al calor y duración y propiedades mecánicas, tal como elasticidad, sobre el sustrato de metal, se recomienda incorporar un agente de reticulación en la resina de olefina. Cuando se desea formar un recubrimiento de excelentes propiedades de amortiguación necesarias para una empaquetadura o una junta hermética, se prefiere incorporar un agente espumante, opcionalmente con un agente de reticulación, en la resina de olefina.

Como tales agentes de reticulación y agente de espumación, pueden usarse por ejemplo agentes de reticulación que se descomponen a temperaturas cercanas a la temperatura de tratamiento (punto de reblandecimiento) de la resina usada, tales como peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de cumilo, y 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano-3, y agentes espumantes que se descomponen a temperaturas cercanas a la temperatura de tratamiento de la resina usada, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, azodicarbonamidas, y 4,4-hidroxibencenosulfonilhidrazida. El agente de reticulación se usa en una cantidad de 0,1 a 5% en peso basado en la resina, y el agente espumante se usa en una cantidad de 0,2 a 10% en peso basado en la resina.

30
27118

La capa de resina de olefina se liga por calor al

1 sustrato de metal a través de la capa imprimadora antes ci-
tada, a una temperatura superior en al menos 10°C a la tem-
peratura más alta al comparar el punto de fusión de la resi-
na de olefina modificada (A) y el punto de fusión de la re-
5 sina de olefina, generalmente a 120 a 300°C, y preferible-
mente a 150 a 230°C. La resina de olefina se aplica en for-
ma de una película, una lámina, un polvo u otro artículo
moldeado, a la capa imprimadora formada sobre el sustrato
de metal, y la resina de olefina se calienta a la temperatu-
10 ra antes citada para unir por calor la resina de olefina a
la imprimación, y después todo el conjunto se enfría para
obtener una estructura ligada. El calentamiento de la resi-
na de olefina se efectúa por varios medios, por ejemplo (a)
15 haciendo pasar el conjunto a través de un horno caliente,
(b) calentando el conjunto por medio del calor transferido
desde una prensa o cilindro caliente, (c) calentando previa-
mente el sustrato de metal, o in situ, por calentamiento
por inducción a alta frecuencia o similar, y uniendo por fu-
sión la resina de olefina al sustrato de metal, y (d) calen-
20 tando el conjunto por medio de rayos infrarrojos, vibración
ultrasónica, plasma o láser.

Otro método que puede citarse para unir la resina
de olefina al sustrato de metal a través de la capa de im-
primación es un método que comprende extruir una masa fundi-
25 da de la resina de olefina a la temperatura antes citada,
sobre la capa de imprimación formada sobre el sustrato de
metal, para unir por fusión la resina de olefina al sustra-
to de metal a través de la capa imprimadora. En este méto-
do, la resina de olefina fundida puede aplicarse en forma
de un artículo moldeado continuo, tal como una cinta, una

1 película, una lámina, un tubo o una vaina, sobre el sustra-
to de metal, según la llamada de recubrimiento por extru-
sión. Además, puede adoptarse un método en el que la resina
de olefina fundida se extruye en forma de una masa sobre el
5 sustrato de metal, y se une por fusión al sustrato de me-
tal, al mismo tiempo que la resina de olefina fundida se en-
fría y se moldea en una forma deseable, por medio de un ci-
lindro, una prensa o una estampadora. El primer método de
recubrimiento por extrusión es ventajoso cuando se forma un
10 recubrimiento continuo de la resina de olefina sobre el sus-
trato de metal, y el último método es ventajoso cuando se
forma una capa de la resina de olefina en una porción espe-
cífica del sustrato de metal. La unión por fusión de la re-
sina de olefina al sustrato de metal puede completarse en
15 un tiempo muy corto, del orden del microsegundo o milisegun-
do, si se desea.

20 Cuando la resina de olefina aplicada al sustrato
de metal se reticula, se espuma o se reticula y se espuma,
después de la unión por fusión de la capa de olefina a la
capa imprimadora que hay sobre el sustrato de metal, la capa
de resina de olefina se calienta a una temperatura superior
a la temperatura de descomposición del agente espumante o
el agente de reticulación.

25 Cuando el sustrato metálico es una estructura fi-
na, tal como una hoja de metal; una lámina delgada, un tubo
delgado o un recipiente fino, la capa de resina de olefina
puede aplicarse sólo a una superficie del sustrato de me-
tal, o a ambas superficies del sustrato de metal. Además,
puede formarse una estructura ligada en forma de "sandwich"
30 uniendo por fusión ambas superficies de la capa de resina

1 de olefina a sustratos metálicos tales como hojas o lámi-
nas.

5 En la estructura ligada de la presente invención,
al unir por calor la capa de resina de olefina al sustrato
de metal a través de la capa imprimadora interpuesta entre
ellos, que tiene la estructura antes citada de distribución
en capas múltiples específica, puede mejorarse notablemente
la resistencia a la peladura entre la capa de resina de ole-
fina y el sustrato de metal. En una estructura ligada forma-
10 da uniendo por fusión la capa de resina de olefina al sus-
trato de metal directamente, sin una capa de imprimación in-
termedia, se causa fácilmente la corrosión del sustrato de
metal en la superficie de separación entre el sustrato de
metal y la capa de resina, y la corrosión extrema del sus-
trato de metal avanza desde la porción no recubierta o por-
15 ción del borde en esta estructura ligada, a no ser que toda
la superficie del sustrato metálico esté completamente cu-
bierta con la resina de olefina, y este avance de la corro-
sión acelera la peladura de la capa de resina de olefina
del sustrato de metal. Estos problemas debidos a la corro-
20 sión pueden eliminarse eficazmente en la presente invención
formando previamente la capa imprimadora específica antes ci-
tada sobre el sustrato de metal.

25 Como se deduce de la ilustración anterior, la pre-
sente invención es muy ventajosa para la producción de cie-
rres de cápsula, tapas de frascos, tapas de latas y otros
cierres de recipientes que incluyen una empaquetadura o cie-
rre hermético de una resina de olefina. Además, gracias a
la combinación deseable antedicha de una alta resistencia a
la peladura y alta resistencia a la corrosión, la estructura

1 ligada de la presente invención puede usarse ventajosamente
para la producción de varios recipientes revestidos interior
mente, tales como latas, depósitos, recipientes de reaccio-
5 nes químicas y envases flexibles, materiales de construc-
ción y materiales de construcción de vehículos, tales como
vigas de apoyo y materiales para cubiertas, y varios utensí-
lios corrientes tales como mesas con laminados, materiales
decorativos, materiales aislantes térmicos, alambres recu-
biertos, cables recubiertos y similares.

10 La presente invención se describirá ahora con de-
talle con referencia a los ejemplos siguientes, que en modo
alguno limitan la invención.

Ejemplo 1

Una mezcla de 1 mol de p-cresol, 1,2 moles de for-
maldehído y 0,2 moles de amoníaco se hizo reaccionar en un
15 baño de agua para formar una resina de amoníaco-resol. Des-
pués, 40 partes en peso de la resina así preparada y 60 par-
tes en peso de una resina epoxídica del tipo de bisfenol A
(Epikote[®] 1007 fabricada por Shell Chemical) se disolvie-
ron en un disolvente orgánico (disolvente mixto de cantida-
des iguales de metilisobutil cetona (MIBK) y metiletil ceto-
na (MEK)) para formar una disolución de resina de base. La
poliolefina indicada en la tabla 1 se disolvió en xileno ca-
liente en una concentración de 10% en peso. Esta disolución
20 se añadió a la disolución de resina de base con agitación
suficiente para que la cantidad de la poliolefina añadida a
la resina de base fuera como se indica en la tabla 1. Así
pues, se preparó una composición de recubrimiento de impri-
mación que tenía un contenido total de sólidos de alrededor
25 de 30% en peso.

30

27118

1 La composición de recubrimiento de imprimación se
aplica en forma de recubrimiento, en recubridor de cilin-
dros, sobre una chapa de acero tratado superficialmente que
5 tenía un espesor de 0,2 mm (Hi-Top[®] fabricado por Toyo
Seikan) en tal cantidad que el espesor después del curado y
el secado fuera de 6 micras, y la composición aplicada se
calentó a 200°C durante 10 minutos para formar una chapa de
acero recubierta.

10 La resina de poliolefina modificada usada en este
ejemplo se preparó según el método conocido, del modo si-
guiente.

15 Se usó como recipiente de reacción un recipiente
de presión de acero inoxidable equipado con un embudo de de-
cantación, un termómetro y paletas de agitación. En el caso
de los ejemplos E-1 a E-6, se usó polietileno con un grado
de cristalización de 93,1% y un índice de fluidez de 2 como
poliolefina de partida, y en el caso de los ejemplos E-7 a
E-10, se usó como poliolefina de partida polietileno con un
20 grado de cristalización de 90,2% y un índice de fluidez de
0,2. En el caso del ejemplo E-11 se usó como poliolefina de
partida polietileno que tenía un grado de cristalización de
67,5% y un índice de fluidez de 12. En el caso de la mues-
tra P-1 se usó como poliolefina de partida polipropileno
25 con un grado de cristalización de 75,1% y un índice de flui-
dez de 5. La poliolefina de partida y p-xileno se introduje-
ron en el recipiente de reacción, la atmósfera interior se
sustituyó por nitrógeno, y la mezcla se calentó para formar
una disolución en xileno que contenía 10% en peso de la po-
liolefina. Con agitación, una disolución en p-xileno de an-
hídrido maleico y una disolución en p-xileno de peróxido de

1 dicumilo se añadió gota a gota a la disolución de poliolefi
na así formada. Las condiciones de reacción y la cantidad
de anhídrido maleico añadida se ajustaron apropiadamente,
de modo que pudo obtenerse el grado de modificación mostra-
5 do en la tabla 1. La cantidad añadida de peróxido de dicumi
lo fue 0,7 g por 100 g de la poliolefina inicial. La tempe-
ratura de reacción se seleccionó del intervalo de 125 a
165°C, y la disolución de anhídrido maleico se añadió en un
período de 4 a 10 horas. La cantidad añadida de anhídrido
10 maleico fue la cantidad calculada necesaria para alcanzar
el grado de modificación pretendido (concentración de gru-
pos polares). Una vez completada la reacción, la mezcla de
reacción se enfrió y la resina de poliolefina modificada re-
sultante se recuperó por filtración y se lavó con acetona.
15 El grado de cristalización de la poliolefina modificada re-
cuperada se determinó según el método de difracción de ra-
yos X, y el grado de modificación con anhídrido maleico se
determinó según el método del análisis elemental. Los resul-
tados obtenidos se muestran en la tabla 1.

20 La resistencia a la corrosión de la chapa de ace-
ro recubierta antes citada se evaluó con base en el grado
de formación de herrumbre al cabo de 10 días de exposición
al exterior, y la procesabilidad se evaluó con base en el
grado de formación de deterioros en el ensayo de curvado 2T.
25 La capa de recubrimiento (capa imprimadora) se dividió en
tres subcapas delgadas que tenían un espesor de alrededor
de 2 micras (subcapa superior L_S , subcapa intermedia L_M y
subcapa inferior L_B) según el método de pulido de la super-
ficie. La cantidad del polietileno modificado en cada subca-
30 pa se determinó según el método del espectro de absorción

1 infrarroja y se calculó la proporción de distribución (%).
Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

5 Una lámina compuesta de polietileno de baja densi-
dad (que tenía un índice de fluidez de 2 y una densidad de
0,920) y con un espesor de alrededor de 0,5 mm, se unió por
calor a la chapa de acero recubierta bajo una presión de 5
kg/cm² a 180°C durante 3 minutos, usando una prensa calenta-
da, y el conjunto se enfrió rápidamente para formar una es-
10 tructura ligada de sustrato de metal/composición de recubri-
miento/ polietileno. La resistencia a la peladura entre el
polietileno y el sustrato de metal se determinó a una velo-
cidad de tracción de peladura de 50 mm/min, una temperatura
de 20°C y un ángulo de peladura de 180°C, usando una máqui-
na de ensayos de tracción universal de tipo Instron, para
15 obtener los resultados mostrados en la tabla 1.

20

25

27118

TABLA 1

Muestra no *	Poliiolefina		Cantidad añadida (% en peso)	Proporción de distribución de poliolefina (%)			Resistencia a la peladura (g/cm) de la estructura ligada	Propiedades de la chapa de acero recubierta	
	Grado de cristalización (%)	Grado de modificación (meq/100 g)		Subcapa IS	Subcapa LM	Subcapa LB		Resistencia a la corrosión	Procesamiento
Comparación 1			0	0	0	0	0	○	○
Comparación 2	93,1	0	20	98,5	1,0	0,5	0	△	X
E-1	92,5	0,01	20	94,0	5,8	0,2	850	○	○
E-2	87,1	0,58	20	91,2	8,0	0,8	1050	○	○
E-3	74,9	30,5	20	86,5	12,1	1,4	2720	○	○
E-4	69,2	72,2	20	80,1	14,7	5,2	1460	○	○
E-5	60,7	206	20	57,5	32,7	9,8	550	○	△
E-6	48,9	253	20	37,4	34,5	28,1	120	X	X
Comparación 3)									
E-7	87,1	0,58	1,0	99,3	0,6	0,1	930	○	○
E-8	87,1	0,58	5,0	95,5	4,2	0,3	1000	○	○
E-9	87,1	0,58	30	75,5	21,0	3,5	1120	○	○
E-10	87,1	0,58	50	54,8	27,2	18,0	400	X	X
Comparación 4)									
E-11	65,8	10,2	20	59,2	33,4	7,4	1050	○	○
P-1	60,9	50,6	20	79,7	14,3	6,0	2120	○	○

1 Nota

Comparación 1: muestra exenta de poliolefina modificada.

Comparación 2: muestra a la que se añadió polietileno de alta densidad no modificado.

5 E: muestra a la que se añadió polietileno modificado con anhídrido maleico.

P: Muestra a la que se añadió polipropileno modificado con anhídrido maleico.

10 De los resultados mostrados en la tabla 1, se deduce fácilmente que en la estructura ligada según la presente invención, la poliolefina modificada está distribuida predominantemente en la porción superficial de la capa imprimadora. Sin embargo, si el grado de cristalización o el grado de modificación está fuera del intervalo especificado
15 en la presente invención, como en la comparación 3, la distribución predominante de la poliolefina modificada no puede conseguirse en la porción superficial, y se deterioran las propiedades del recubrimiento de imprimación. Además, cuando la cantidad añadida de la poliolefina modificada es
20 demasiado grande como en la comparación 4, no puede obtenerse un recubrimiento liso y brillante, se reduce la resistencia de la unión, y se causa la peladura en la superficie de separación entre la capa de recubrimiento y el sustrato de metal.

25 Ejemplo 2

A 80 partes en peso de la misma composición de resina de base usada en el ejemplo 1 se les añadieron además
20 partes en peso de copolímero de cloruro de vinilo/aceta-
to de vinilo de bajo peso molecular. (VYHH[®] fabricado por
30 Union Carbide); y la composición de resina de base así obte

1 nida se disolvió en un disolvente orgánico (que comprendía
35 partes de MIBK, 35 partes de MEK, 25 partes de xileno y
5 partes de isoforona) para formar una disolución de resina
de base. Después, se añadió a la anterior disolución de re-
5 sina de base la misma disolución de polietileno modificado
con anhídrido maleico en xileno a 120°C que se usó para la
formación de la muestra E-8 en el ejemplo 1, en una canti-
dad de 5% en peso de sólidos, para formar una composición
de recubrimiento de imprimación que tenía un contenido de
10 sólidos de 30% en peso. Del mismo modo que el descrito en
el ejemplo 1, se preparó una estructura ligada de metal/ca-
pa de recubrimiento/polietileno, usando la composición de
recubrimiento de imprimación así preparada. Como compara-
ción, se preparó una estructura ligada del mismo modo que
15 antes, excepto en que se usó polietileno oxidado (que tenía
un peso molecular de 5.000, una densidad de 0,96 y un índi-
ce de saponificación de 19,2 mg de ROH/g) en lugar del poli-
etileno modificado con anhídrido maleico. De cada una de es-
tas dos estructuras ligadas se prepararon 10 lotes. Concre-
20 tamente, las operaciones tales como la preparación de la
composición de recubrimiento imprimadora, la formación del
recubrimiento sobre la chapa de acero, y la estratificación
de polietileno se efectuaron 10 veces, y en cada lote se
prepararon 20 muestras. Por consiguiente, se prepararon 200
25 muestras de cada estructura ligada.

Se midió la resistencia a la peladura de la capa
de polietileno de las dos clases de estructuras ligadas, y
se calcularon las desviaciones entre los lotes. Como resul-
tado, en el caso de la estructura ligada de la presente in-
30 vención, se encontró que la resistencia media a la peladura

1 era de 1.020 g/cm y la desviación típica de 0,052, pero en
el caso de la estructura ligada comparativa se encontró que
la resistencia media a la peladura era de 900 g/cm y la des-
viación típica de 14,3. Por consiguiente, se confirmó que
5 pueden obtenerse de modo muy estable estructuras ligadas
que tienen excelentes propiedades según la presente inven-
ción.

Ejemplo 3

10 Del mismo modo que el descrito en el ejemplo 1,
se preparó una composición de imprimación que tenía un con-
tenido total de sólidos de 30% en peso. Concretamente, una
composición de resina de base que comprendía 50 partes en
peso de una resina acrílica preparada a partir de 2 moles
de metacrilato de glicidilo y 4 moles de acrilato de 2-etil-
15 hexilo y 50 partes en peso de una resina epoxídica (Epikote
1009) se disolvió en un disolvente mixto (que comprendía 35
partes de MIBK, 35 partes de MEK y 30 partes de xileno) pa-
ra formar una disolución de resina de base, y se preparó
una composición de recubrimiento imprimadora que contenía
20 polietileno modificado con anhídrido maleico (la misma usa-
da en el ejemplo 1 para la formación de la muestra E-3) en
una concentración de 15% en peso, basada en los sólidos de
la disolución de resina de base, del mismo modo que el des-
crito en el ejemplo 1. Después, del mismo modo que el des-
25 crito en el ejemplo 1, la composición de recubrimiento im-
primadora se aplicó sobre una de las superficies de una lá-
mina de hojalata y después se sometió a estufa. Por la su-
perficie opuesta se formaron sucesivamente una capa de pin-
tura epoxi-amínica, una capa de impresión y una capa de re-
cubrimiento exterior, para formar una lámina recubierta por

1 ambas caras.

5 A partir de esta lámina recubierta se prepararon envueltas de cápsulas por medio de una prensa formadora de las mismas, de modo que la superficie impresa se situó en el exterior. Se formaron revestimientos de polietileno sobre estas envueltas de cápsulas. Más específicamente, se extruyó polietileno fundido (que tenía un índice de fluidez de 7 y una densidad de 0,92) desde una extrusora provista de una boquilla de 5 mm de diámetro, y que tenía un diámetro de 40 mm, y el material extruido fundido se cortó en la parte superior extrema de la boquilla por medio de una cuchilla, de modo que se cargaron en el interior de cada envuelta de cápsula unos 300 mg de la masa fundida. Inmediatamente, se hizo un troquelado por medio de un troquel enfriado para formar cierres de cápsula (que tenía un tamaño de clase 5 según especifica JIS S-9017; diámetro interior = 26,6 mm). Unas botellas llenas con bebida carbónica (siendo la presión interior de 3 kg/cm² a 20°C) se cerraron con estos cierres de cápsula. Estas botellas se almacenaron a una temperatura de 50°C y una humedad relativa de 100% durante 3 meses. Difícilmente se observaron problemas tales como fugas de gas (reducción de la presión interior) y formación de herrumbre. Así, se confirmó que estos cierres de cápsula tenían una utilidad práctica.

25

27118

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.- Un procedimiento de preparación de estructuras ligadas de resina de olefina-metal, que comprende las operaciones de aplicar una pintura de recubrimiento inferior sobre un sustrato de metal para formar una capa de imprimación y unir por fusión una capa de resina de olefina al sustrato de metal a través de la capa de imprimación, en donde dicha pintura de recubrimiento inferior comprende (A) una resina de olefina modificada con monómeros etilénicamente no saturados que contienen grupos polares, con un contenido de grupos polares en una concentración de 0,01 a 200 miliequivalentes por 100 g del polímero, y que tiene un grado de cristalización de al menos 50%, y (B) una resina de base formadora de película de recubrimiento, en una proporción en peso de (A)/(B) de desde 0,2/99,8 a 40/60, y dicha capa de imprimación tiene una estructura de distribución de capas múltiples que tiene tales gradientes de concentración de ambos componentes (A) y (B) con relación a la dirección del espesor que la resina de base (B) se distribuye predominantemente en la porción contigua a la superficie del sustrato de metal, y la resina de olefina modificada (A) se distribuye predominantemente en la porción contigua a la su-

15

20

25

30

1 perficie de la capa de resina de olefina, y en donde cuando
dicha capa de imprimación se divide en tres subcapas con
respecto a la dirección del espesor, la proporción de dis-
tribución definida por la fórmula siguiente

$$D_X = \frac{W_X \times 10.000}{W \times C_A}$$

5 donde D_X representa la proporción de distribución, W repre-
senta el peso (mg/dm^2) de la capa de imprimación por unidad
10 de superficie, C_A representa el contenido medio (% en peso)
de la resina de olefina modificada en la capa de imprimación
y W_X representa el peso (mg/dm^2) de la resina de olefina mo-
dificada en cada subcapa por unidad de área, es al menos de
50% en la subcapa (L_S) contigua a la capa de resina de ole-
fina, y la proporción de distribución no es mayor de 10% en
15 la subcapa (L_B) contigua a la superficie del sustrato de me-
tal.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que dicha pintura de recubrimiento inferior comprende
además un disolvente mixto que contiene por lo menos 70% en
peso de un componente disolvente que tiene un parámetro de
solubilidad de desde 8,5 a 9,5, en el que la diferencia en-
tre el punto de ebullición de un disolvente que tiene un
punto de ebullición más alto y el punto de ebullición de un
25 disolvente que tiene un punto de ebullición más bajo es por
lo menos 20°C.

30 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que la resina de olefina modificada es una resina de
olefina injertada con un ácido carboxílico etilénicamente
no saturado o un anhídrido carboxílico etilénicamente no

1 saturado.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la proporción de distribución en la subcapa (L_S) es al menos 70%, y la proporción de distribución en la subcapa (L_B) no es superior a 5%.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la resina de base (B) tiene una densidad superior en 0,1 a la densidad de la resina de olefina modificada (A) y contiene grupos funcionales seleccionados de grupos hidroxi y carbonilo en una concentración de al menos 1 miliequivalente por gramo del polímero.

10 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la resina de base se selecciona del grupo que consta de pinturas de resina fenólica-resina epoxídica, pinturas de resina de urea-resina epoxídica, pinturas de resina de melamina-resina epoxídica y pinturas de resina fenólica-resina epoxídica-resina vinílica.

20 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la resina de olefina modificada (A) se aplica al sustrato de metal en una cantidad aplicada como recubrimiento de 0,1 a 10 mg/dm², y la resina de base (B) se aplica al sustrato de metal en una cantidad aplicada como recubrimiento de 10 a 100 mg/dm².

25 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se forma entre dicha capa de imprimación y dicho sustrato de metal, en una cantidad de 10 a 200 mg/dm², una capa de recubrimiento inferior modificada exenta de polietileno, compuesta de una resina seleccionada del grupo que consta de resinas fenol-epoxídicas, resinas epoxi-amínicas, resinas vinil-fenólicas, resinas epoxi-vinílicas, y resinas

30

1 fenol-epoxi-vinílicas.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho sustrato de metal es un cierre de un recipiente.

5 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el sustrato de metal es una envuelta de cápsula o una envuelta de tapón, la capa de resina de olefina es una empaquetadora, y toda la estructura está en forma de un cierre de un recipiente.

10 11ª.- Un procedimiento de preparación de estructuras ligadas de resina de olefina-metal.

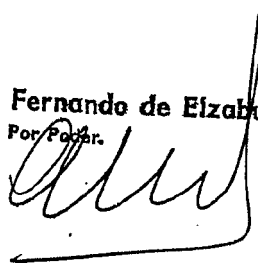
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de CUARENTA Y CUATRO hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11. MAY 1979

P.A.

20 **Fernando de Elizaburu**
Por Poder.



25

30

08059

VAL