

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 311**

51 Int. Cl.:
C08J 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02003889 .9**
96 Fecha de presentación: **21.02.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1234849**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.08.2002**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de superficies de materiales sintéticos**

30 Prioridad:
23.02.2001 DE 10108723

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.03.2012

73 Titular/es:
**L'Air Liquide Société Anonyme pour l'Etude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude
75, Quai d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**Barbe, Joachim;
van Bonn, Rolf. y
Rödel, Siegfried.**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 377 311 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de superficies de materiales sintéticos

La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficies de materiales sintéticos por fluoración en fase gaseosa.

- 5 El documento EP 0 566 883 B1 (denominación interna MG 1841) describe un procedimiento para la fluoración de superficies interiores de recipientes de material sintético con un gas que contiene, por ejemplo, 1% de flúor, a una presión de 2 a 10 bar y una temperatura de superficie de 60-250°C.

10 Además, en el documento US-A-4 296 151 se describe un procedimiento de fluoración, en el cual en un recipiente se va introduciendo a sobrepresión una mezcla de 90% de N₂ y 10% de F₂ hasta que se expulsa el aire en él contenido. Después de un tiempo de tratamiento de unos 5 minutos las piezas de material sintético son suficientemente humectables para un esmaltado. El procedimiento requiere tiempos de tratamiento relativamente largos.

15 El documento EP 0 629 654 B1 describe un procedimiento para el tratamiento previo de piezas de material sintético para esmaltar, en el cual se utiliza un gas de tratamiento con 3-5% en volumen de flúor, 10-16% en volumen de oxígeno y como gas residual un gas inerte, a una presión absoluta de 333 a 400 mbar para un tiempo de tratamiento de 10 a 180 segundos. Es desventajoso en este caso, que después de la evacuación permanezcan en la cámara de vacío cantidades del gas reactivo dignas de consideración. Por esta razón, durante la dosificación del gas de tratamiento se producen composiciones del gas no homogéneas e indefinidas.

20 A partir del documento DE-A-198 32 559 se conoce un procedimiento de fluoración, en el cual se emplea una mezcla de gases con una proporción de flúor de 5 a 20% para una presión de tratamiento de 40 mbar. A partir del documento EP-A-0 196 468 se conoce un procedimiento de fluoración con una mezcla de gases que contiene 3 a 10 % en volumen de flúor, para una presión de tratamiento de 100 a 900 mbar.

La invención se fundamenta en la misión de poner a disposición un procedimiento para el tratamiento previo de superficies de material sintético, el cual se pueda ejecutar de manera reproducible.

25 La misión se resuelve por medio de un procedimiento con las características descritas en la reivindicación 1.

30 En el caso del procedimiento para el tratamiento de superficies de material sintético por fluoración en fase gaseosa, una cámara de reacción con el material a tratar con superficie de material sintético se evacua a una presión absoluta de no más de 10 mbar o de una décima de la presión de tratamiento o menos, y se introduce en la cámara de reacción una mezcla de gases de composición definida que contiene flúor, hasta alcanzar una presión de tratamiento. El procedimiento se emplea ventajosamente para la fluoración en fase gaseosa de materiales sintéticos termoplásticos, en particular de poliolefinas tales como polietileno (PE), polipropileno (PP) o poliestireno (PS).

35 Por medio de la etapa de evacuación previa a la introducción de la mezcla de gases que contiene flúor, se consigue en el procedimiento una atmósfera homogénea del gas de tratamiento. La fase gaseosa homogénea durante el tratamiento con la mezcla de gases que contiene flúor conduce a condiciones reproducibles durante la fluoración y a una fluoración muy homogénea de la superficie del material a tratar. La etapa de evacuación provoca, además, un bajo contenido de oxígeno en la atmósfera de tratamiento. Por regla general, el contenido de oxígeno en la atmósfera de tratamiento no se sitúa por encima de 1% en volumen de oxígeno, preferentemente no más de 0,5% en volumen de oxígeno, de manera particularmente preferida no más de 0,2% en volumen de oxígeno y, en particular, no más de 0,1% en volumen de oxígeno. Un contenido de oxígeno bajo en la atmósfera de gases durante la fluoración influye favorablemente en los resultados de la fluoración.

40 En el procedimiento se emplea como gas de tratamiento una mezcla acabada de gases que contiene flúor (mezcla acabada, gas de reacción previamente mezclado). El gas de tratamiento contiene ventajosamente 5 a 15% en volumen de flúor (F₂). El gas de tratamiento se compone preferentemente de gas flúor y de un gas inerte tal como nitrógeno o de un gas noble como helio o argón o de una mezcla de gases inertes. Preferentemente, el gas de tratamiento está prácticamente exento de oxígeno, es decir el gas de tratamiento presenta al menos una ausencia técnica de oxígeno, en particular el gas de tratamiento contiene menos de 0,2% en volumen de oxígeno, preferentemente menos de 0,1% en volumen de oxígeno. La mezcla acabada empleada como gas de tratamiento se compone ventajosamente de 10% en volumen de flúor en nitrógeno (es decir 90% en volumen de nitrógeno). Por regla general, en el caso del procedimiento para la fluoración, la atmósfera de gases en el recinto de tratamiento (en la cámara de reacción) es sustituido en gran medida o prácticamente por completo por el gas de tratamiento (mezcla acabada). El gas de reacción (gas que contiene flúor) se pone a disposición, como mezcla gaseosa acabada, en recipientes de gas a presión, en particular en botellas de gas a presión.

55 En el procedimiento, la etapa de fluoración tiene lugar ventajosamente en ausencia de oxígeno (ausencia técnica de oxígeno; preferentemente menos de 0,2% en volumen de oxígeno en el gas de tratamiento). Esto significa, que no solo se emplea una mezcla acabada exenta de oxígeno, sino también que se toman medidas para que en la fluoración se mantenga la ausencia de oxígeno en el gas de tratamiento durante todo el tiempo de tratamiento. La

amplia o total ausencia de oxígeno durante la fluoración se alcanza por medio de una evacuación del recinto de tratamiento (por ejemplo cámara de vacío) con el material a tratar, hasta una presión absoluta de ventajosamente no más de 10 mbar (absoluta) o de no más de una décima parte de la posterior presión de tratamiento (véase más adelante), de modo especialmente ventajoso de menos de 5 mbar, en particular de menos de 1 mbar. Cuanto más baja sea la presión alcanzada en la evacuación, tanto más favorable para la ejecución del procedimiento. Por ejemplo, para una presión de tratamiento (presión final) de 250 mbar se evacua a una presión de al menos 25 mbar (absoluta).

Para la fluoración se introduce la mezcla acabada en el recinto evacuado (recinto de tratamiento, cámara de reacción) hasta que se haya alcanzado la presión deseada (presión de reacción). La cámara de reacción presenta, por ejemplo, un recinto con un volumen de 1 a 5 metros cúbicos.

La etapa de fluoración del procedimiento comienza con la introducción de la mezcla acabada en el recinto evacuado. La mezcla acabada se introduce en el recinto hasta que se alcanza una presión preestablecida (presión final) en el recinto de tratamiento. Esta presión final se sitúa ventajosamente a una presión absoluta en el intervalo de 25 a 250 mbar, preferentemente de 50 a 200 mbar, especialmente preferida de 50 a 150 mbar, en particular de 75 a 150 mbar. Esta denominada presión final (presión máxima o presión de tratamiento) se mantiene con el gas de tratamiento durante un tiempo determinado (por regla general se mantiene constante). Al final del tratamiento con la mezcla de gas de fluoración se evacua el recinto de tratamiento. La presión obtenida al evacuar (baja presión) se corresponde ventajosamente con la de la etapa de evacuación antes del tratamiento con flúor. A continuación, se lava el recinto de tratamiento ventajosamente con un gas de lavado, tal como aire seco o preferentemente gas nitrógeno. Por regla general, el gas de lavado al ser introducido en la cámara de reacción se sitúa a temperatura ambiente. El lavado tiene lugar ventajosamente a baja presión, por ejemplo de 400 a 800 mbar, en particular a 600 mbar de presión absoluta.

Como tiempo de contacto del material a tratar con la mezcla de gas de reacción (mezcla de gas flúor) se denomina el intervalo de tiempo desde el comienzo de la introducción del gas flúor hasta la evacuación del recinto de tratamiento hasta un vacío final. Para precisar más el intervalo de tiempo, como punto de inicio del tiempo se define el momento en que se alcanza una presión absoluta de 25 mbar en el aporte de la mezcla de gas acabada y, como punto final del tiempo, el momento de alcanzar una presión absoluta de 25 mbar tras el descenso de la presión final (o presión de tratamiento) por la evacuación. Como tiempo de tratamiento se entiende el intervalo de tiempo durante el cual existe la presión final, comenzando cuando se alcanza la presión final y finalizando cuando por la evacuación ésta cae por debajo de la presión final, pudiendo ser en este caso la presión final un valor concreto de la presión o una zona de presiones. Por ejemplo, durante el tratamiento se puede hacer variar la presión final de manera preestablecida, de forma continua o escalonada. El tiempo de contacto puede ser más o menos largo a causa de los espacios de tiempo necesarios para las etapas de evacuación (según el tamaño del recinto de tratamiento). En general, el tiempo de tratamiento se encuentra en los intervalos de 1 segundo a 10 minutos, preferentemente en el intervalo de 5 a 60 segundos, de modo especialmente preferido en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 segundos y, en particular, en el intervalo de 10 a 20 segundos. El tiempo de contacto se sitúa en general en el intervalo de 1 a 30 minutos, en particular de 5 a 15 minutos.

El tratamiento con la mezcla de gas acabado tiene lugar en general en un intervalo de temperaturas entre 0 y 100°C, preferentemente en el intervalo de 10 a 60°C, en particular en el intervalo de 20 a 50°C. Las temperaturas se refieren a la temperatura de la mezcla acabada introducida y de la cámara de reacción al comienzo del tratamiento. La temperatura en la cámara de reacción se puede elevar durante el tratamiento como consecuencia de la reacción exotérmica. La cámara de reacción preferentemente se calienta, con especial preferencia con calefacción constante, por ejemplo a 35°C.

Se encontraron condiciones especialmente ventajosas del procedimiento para el tratamiento previo de superficies de material sintético por fluoración en fase gaseosa, que están expuestas en la tabla 1. Los ensayos se llevaron a cabo con una cámara de reacción calentada a 35°C y una mezcla de gases acabada a la temperatura ambiente (por regla general aproximadamente de 15 a 30°C, por ejemplo de 20 a 25°C). Durante el tratamiento se recicla el gas de tratamiento por bombeo. La calidad de las superficies obtenidas por la fluoración se calculó con ayuda de la energía de superficie determinada. Para el ensayo del tratamiento previo según DIN 53364 se utilizó tinta de ensayo, que se puede obtener de la razón social Ahlbrandt System GMBH, D-36341 Lauterbach/Hessen. En el caso del ensayo nº 2 la presión final (presión de tratamiento) se aumentó de forma escalonada.

Las condiciones del procedimiento del ensayo nº 4 de la tabla 1 permiten un tiempo de tratamiento extraordinariamente corto. Por consiguiente, el procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo con una mezcla de gases de 10% en volumen de flúor en nitrógeno en ausencia de oxígeno (como mínimo, ausencia técnica de oxígeno), a una presión absoluta de reacción en el intervalo de aproximadamente 150 mbar. La temperatura de inicio para la fluoración se sitúa preferentemente en el intervalo de 15 a 50°C, en particular en el intervalo de 15 a 30°C. El tiempo de tratamiento extremadamente corto hace posible una aplicación especialmente económica de la fluoración.

La reacción de la mezcla de gases que contiene flúor tiene lugar preferentemente en una cámara de reacción oscurecida u oscura. De esta forma se evitan reacciones fotoquímicas, que podrían llevar a resultados no reproducibles.

- 5 Con el procedimiento conforme a la invención se obtienen superficies de material sintético que presentan ventajosas energías de superficie (véase tabla 1) y que se pueden esmaltar muy bien. La aplicación del procedimiento no está limitada a la obtención de superficies de material sintético esmaltables. El procedimiento se puede emplear en todos los casos en que se desee un aumento de la energía de superficie de piezas de material sintético o de piezas recubiertas con material sintético para un subsiguiente tratamiento, por ejemplo para el pegado, la impresión, la coloración de materiales sintéticos, por ejemplo PP o PE. Las propiedades de la superficie obtenidas en el caso del
- 10 procedimiento conforme a la invención son especialmente reproducibles, en particular por la acción sobre el material a tratar de las mezclas de gases de composición definida.

Tabla 1: Condiciones de reacción y resultados de los ensayos de fluoración

Ensayo	Fluoración			Lavado		Tensión superficial
	Mezcla	Presión final	Tiempo de tratamiento	Presión (N2)	Número	mN/m *
1**	10% de F2	75 mbar	3 min	600 mbar	1	64
2**	10% de F2	100 mbar	3,5 min	600 mbar	2	>64
		+ 50 mbar	1 min			
		+ 75 mbar (total) 225 mbar	1,3 min			
3**	10% de F2	100 mbar	3 min	600 mbar	1	64
4	10% de F2	150 mbar	0,1min	600 mbar	2	59
5**	10% de F2	75 mbar	6 min	600 mbar	2	64

* Valor de partida 28 – 35 mN/m

- 15 ** Ensayo comparativo

REIVINDICACIONES

- 5
1. Procedimiento para el tratamiento de superficies de material sintético por fluoración en fase gaseosa, en el cual una cámara de reacción con el material a tratar con superficie de material sintético se evacua hasta una presión absoluta de no más de 10 mbar o de una décima parte de la presión de tratamiento o de menos, caracterizado porque una mezcla de gases que contiene flúor, comprendiendo 10% de flúor y el resto nitrógeno, o sea al menos técnicamente exento de oxígeno, se introduce en la cámara de reacción hasta alcanzar una presión absoluta de 150 milibar.
 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la temperatura de inicio en la introducción de la mezcla de gases que contiene flúor se sitúa a 15 hasta 50°C, preferentemente a 15 hasta 30°C.