

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 378**

51 Int. Cl.:

B05D 7/02 (2006.01)

B05D 3/08 (2006.01)

B05D 3/14 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C09D 123/28 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

B32B 5/18 (2006.01)

C08J 9/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2011 E 11702432 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2513210**

54 Título: **Plástico**

30 Prioridad:

05.02.2010 DE 102010007146

02.07.2010 DE 102010030910

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.03.2014

73 Titular/es:

**MÄDER PLASTILACK AG (100.0%)
Reinhard-Reichnow-Straße 4
96129 Strullendorf, DE**

72 Inventor/es:

**JUNGBAUER, NORBERT;
KESTLER, GEORG;
KONRAD, GEORG;
LUDWIG, ANDREAS y
LETSCH, VOLKER**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 449 378 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

Plástico.

- 5 **[0001]** La invención se refiere a un plástico recubierto de un grupo que comprende polietileno (PE), polipropileno (PP), polipropileno/caucho de etileno-propileno-dieno (PP/EPDM) o mezclas de los mismos, así como a un procedimiento para el recubrimiento de un plástico tal.
- 10 **[0002]** Del documento WO 2004/024839 A1 se conoce un aditivo de adherencia para un barniz acuoso que permite el barnizado de superficies de plástico directamente, sin una etapa de imprimación. El aditivo de adherencia contiene al menos un aglutinante, al menos un pigmento, al menos una poliolefina halogenada, agua, un disolvente y, dado el caso, otros aditivos habituales para barnices acuosos.
- 15 **[0003]** Del documento DE 3910901 A1 se conoce una composición acuosa de recubrimiento para piezas moldeadas de plástico que contiene agua, un sistema aglutinante que forma una película, pigmentos y adyuvantes, en que la composición de recubrimiento contiene una dispersión acuosa finamente dividida de una poliolefina clorada. Además, de ese documento se conoce el uso de la composición de recubrimiento como imprimación de adherencia sobre piezas moldeadas de plástico. El recubrimiento puede barnizarse con los barnices de acabado habituales.
- 20 **[0004]** Del documento EP 0539710 A1 se conoce una emulsión acuosa con disolventes y poliolefinas cloradas que puede emplearse en los imprimadores de adherencia para el recubrimiento de sustratos poliolefinicos, en particular polipropileno. Del documento WO 02/38689 se conoce una composición de recubrimiento con una poliolefina clorada y un copolímero de bloques a base de olefinas. Esta composición puede usarse para contribuir a la adhesión de recubrimientos posteriores sobre sustratos olefinicos.
- 25 **[0005]** Del documento US 5.397.602 se conocen poliolefinas cloradas modificadas que pueden usarse para el recubrimiento de un sustrato de plástico para mejorar la adhesión de los recubrimientos aplicados posteriormente. El sustrato de plástico puede ser polietileno o polipropileno.
- 30 **[0006]** En sustratos compuestos de plástico expandido, recubiertos de acuerdo con el estado de la técnica con una imprimación que contiene una poliolefina halogenada y a continuación con un barniz, se ha observado que el recubrimiento se desprende del plástico si se producen esfuerzos mecánicos. En este caso, se trata de un, así denominado, fallo de adhesión, es decir, el recubrimiento se separa entre el sustrato de plástico y la imprimación que contiene la poliolefina halogenada, mientras que la imprimación queda unida con el barniz adherido a esta. El recubrimiento se desprende de manera especialmente fácil cuando el sustrato ha estado sometido a oscilaciones térmicas y a las condiciones atmosféricas anteriormente a los esfuerzos mecánicos.
- 35 **[0007]** El objetivo de la presente invención es especificar un plástico que presente un recubrimiento especialmente resistente y firmemente adherente, en que el plástico sea PE, PP, PP/EPDM o mezclas de estos. Además deberá especificarse un procedimiento para el recubrimiento de un plástico tal.
- 40 **[0008]** La invención se consigue mediante las características de las reivindicaciones 1 y 7. Algunas configuraciones recomendables de la invención resultan de las características de las reivindicaciones 2 a 6 y 8 a 14.
- 45 **[0009]** De acuerdo con la invención, se prevé un plástico de un grupo que comprende polietileno (PE), polipropileno (PP), polipropileno/caucho de etileno-propileno-dieno (PP/EPDM) o mezclas de los mismos, en que el plástico está recubierto con al menos una imprimación que contiene una poliolefina halogenada y la imprimación está recubierta con al menos un barniz elástico endurecido por polimerización con la implicación de una reacción de radicales. El plástico es un plástico expandido, en el que el barniz impide la penetración de humedad. Esto significa que los poros del plástico expandido quedan cubiertos, y por lo tanto, cerrados por el barniz. A este respecto, por humedad, se entiende agua y no moléculas de agua en forma gaseosa aisladas detectables analíticamente.
- 50 **[0010]** En los plásticos expandidos recubiertos con una poliolefina clorada y un barniz conocidos hasta ahora, el barniz no era un barniz elástico endurecido por polimerización con la implicación de una reacción de radicales. Los inventores de la presente invención han reconocido que un barniz tal puede cubrir muy bien los poros del plástico expandido y, en el recubrimiento, puede endurecerse tan rápidamente por la reacción de radicales que la capa de barniz sobre los poros no se adelgaza considerablemente por procesos de flujo durante el endurecimiento. Debido a su elasticidad, el barniz puede adaptarse a las deformaciones de dichos poros y del plástico. Por ello, la adherencia del barniz sobre el plástico proporcionada por la imprimación es muy alta. No se produce la separación del barniz hasta ahora habitual incluso en el caso de menores deformaciones del plástico expandido. La imprimación de la poliolefina halogenada, en combinación con el barniz elástico endurecido por polimerización con la implicación
- 60

de una reacción de radicales, forma un recubrimiento de una adherencia muy buena y duradera, relativamente insensible a los esfuerzos mecánicos.

[0011] En los plásticos expandidos barnizados siempre se ha presentado el problema de que estos se dilatan o contraen intensamente en función de la temperatura, a causa del aire encerrado y de la humedad infiltrada en los mismos. Hasta ahora, esto ha dificultado considerablemente el empleo de los plásticos expandidos barnizados, en particular en la construcción de automóviles, en que las piezas barnizadas pueden someterse a temperaturas desde -30 °C a +70 °C. En el plástico de acuerdo con la invención, el barniz impide la penetración de humedad. Además, dicho barniz es tan plástico que tolera cambios de volumen debidos a la temperatura sin separarse del plástico. Esto permite también el empleo de dicho plástico en áreas sometidas a grandes esfuerzos térmicos, por ejemplo como aislamiento de piezas en las instalaciones de aire acondicionado colocadas, por ejemplo, en los techos de vehículos frigoríficos.

[0012] Mediante la combinación del plástico con la imprimación especificada y el barniz especificado se proporciona una unión extremadamente firme entre el plástico y el barniz. Esto es ventajoso, en particular, para piezas de plástico de vehículos como, por ejemplo, parachoques o molduras protectoras, ya que los frecuentes esfuerzos mecánicos menores a que queda sometido el barniz en dichas piezas no conducen inmediatamente a una separación del barniz del plástico. Algunos experimentos con polipropileno expandido (EPP) han demostrado que la adherencia de la imprimación y del barniz al plástico expandido es tan firme que al ejercer una fuerza de tracción creciente sobre el barniz, este no se separa del EPP como hasta ahora, sino que el EPP se destruye.

[0013] El plástico expandido puede adquirir una gran estabilidad gracias al recubrimiento. De este modo pueden fabricarse estructuras ligeras que hasta ahora no podían fabricarse de plástico expandido por la falta de estabilidad. Así puede ahorrarse peso. A este respecto, una posible aplicación es en la construcción de automóviles, en particular, en parachoques, protectores de rodillas bajo el salpicadero, asientos, etc. Por ejemplo, un plástico expandido recubierto de este modo puede sustituir al poliuretano frecuentemente usado hasta ahora y para la misma estabilidad es considerablemente más ligero. Otras aplicaciones son alas de aviones, en particular en el área del aeromodelismo, pero también aislamientos, por ejemplo, para conductos para cables. Para aislamientos en edificios, el barniz puede elegirse de modo que permita la adhesión del empapelado.

[0014] Otra gran ventaja consiste en que la imprimación también puede cubrir los poros contenidos en el plástico expandido, al menos si son pequeños, y nivelar irregularidades en el plástico expandido. De este modo, puede proporcionarse una superficie lisa con una buena adherencia, a la que el barniz se adhiere bien. De este modo puede proporcionarse en el plástico expandido con poros una superficie barnizada lisa e incluso brillante. Alternativamente, también puede ser precisamente el barniz el que proporcione una superficie lisa. Después, puede aplicarse sobre el barniz al menos una capa de otro barniz u otro recubrimiento. Una superficie lisa tiene gran importancia, en particular en la construcción de automóviles, la construcción de aviones o el aeromodelismo, en particular para las alas de los aviones, que por razones de aerodinámica y de aspecto requieren superficies lisas y de poco peso.

[0015] El PP/EPDM es una mezcla de diferentes polímeros ya polimerizados. Este plástico contiene distintos tipos de moléculas. En ello, puede tratarse de elastómeros termoplásticos a base de olefinas que contienen principalmente PP/EPDM como, por ejemplo "Santoprene", de la empresa ExxonMobil Chemical. También puede tratarse de elastómeros termoplásticos reticulados a base de olefinas que contienen principalmente PP/EPDM, por ejemplo, "Forprene", de la empresa SO. F. TER, Italia. En un ejemplo de realización, el plástico es un polipropileno expandido (EPP) o polietileno expandido (EPE).

[0016] La poliolefina halogenada puede presentar un contenido de halógenos del 0,1 al 80 % en peso, en particular del 0,5 al 45 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, en particular del 10 al 20 % en peso, en particular del 15 al 17 % en peso. El halógeno puede ser flúor, cloro, bromo o yodo. La poliolefina halogenada puede ser una poliolefina fluorada, una poliolefina clorada, una poliolefina bromada o una poliolefina yodada. Una poliolefina clorada ha resultado ser especialmente adecuada.

[0017] La poliolefina puede ser una poliolefina con un peso molecular de 5.000 a 200.000 g/mol, en particular de 10.000 a 170.000 g/mol, en particular de 20.000 a 100.000 g/mol, en particular de 30.000 a 60.000 g/mol.

[0018] En un ejemplo de realización, el barniz es un acrilato, en particular un acrilato de uretano, o una mezcla de acrilatos, en particular de acrilatos de uretano.

[0019] En otro ejemplo de realización, la imprimación y/o el barniz contienen un absorbente de UV, en particular benzotriazol. Así puede protegerse el plástico eficazmente frente a la radiación UV, por ejemplo, bajo la luz del sol. De este modo, un plástico expuesto a la luz del sol presenta una durabilidad considerablemente mayor y

tarda mucho menos en volverse quebradizo que el plástico sin protección.

[0020] La imprimación puede presentar un espesor de capa de 0,1 a 50 µm y el barniz un espesor de capa de 0,1 a 2.000 µm. También es posible preparar capas de mayor espesor mediante la repetida aplicación del barniz.

5

[0021] Además, la invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de un plástico de un grupo que comprende polietileno (PE), polipropileno (PP), polipropileno/caucho de etileno-propileno-dieno (PP/EPDM) o mezclas de los mismos, en que el plástico es un plástico expandido, en que sobre el plástico se aplica primeramente una imprimación que contiene una poliolefina halogenada y sobre esta, después de su secado, un barniz elástico endurecido por polimerización, de modo que este impide la penetración de humedad en el plástico, en que en la polimerización tiene lugar una reacción de radicales. La penetración de humedad en el plástico se impide cuando el barniz se aplica en tal cantidad y consistencia que con ello se cierran los poros del plástico expandido. La reacción de radicales que tiene lugar durante la polimerización del barniz aplicado permite una solidificación de dicho barniz tan rápida que los poros cubiertos por el barniz todavía sin polimerizar también quedan cubiertos por el barniz endurecido. Además, gracias a la rápida solidificación se consigue una superficie relativamente lisa. El barniz todavía líquido no tiene tiempo suficiente antes de su solidificación para retirarse de los poros o para introducirse en ellos de manera considerable. Tanto la imprimación como el barniz pueden aplicarse mediante laminado, pulverización, en particular pulverización en caliente, pulverización de gran volumen a baja presión (HVLP), pulverización sin aire o pulverización Airmix, inundación, vertido, inmersión, extensión, con rodillos o haciendo pasar el plástico a través de una pared de barniz líquido (procedimiento de penetración). En ello, la imprimación puede aplicarse con un espesor de capa de 0,1 a 50 µm y el barniz con un espesor de capa de 0,1 a 2.000 µm. Sobre el barniz puede aplicarse al menos una capa de otro barniz o de otro recubrimiento.

[0022] Después de la aplicación de la imprimación, su secado puede tener lugar al aire o puede acelerarse mediante calor, por ejemplo, en un horno o por radiación infrarroja.

[0023] Aparte de un disolvente o un dispersante, la imprimación puede componerse exclusivamente de la poliolefina halogenada. La imprimación puede contener también la poliolefina halogenada en un plástico endurecido por poliadición, policondensación y/o polimerización de radicales que forma una película al menos parcialmente cerrada.

[0024] El plástico puede ser un polipropileno expandido (EPP) o polietileno expandido (EPE). En una configuración, la poliolefina halogenada presenta un contenido de halógenos del 0,1 al 80 % en peso, en particular del 0,5 al 45 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, en particular del 10 al 20 % en peso, en particular del 15 al 17 % en peso. La poliolefina puede ser una poliolefina con un peso molecular de 5.000 a 200.000 g/mol, en particular de 10.000 a 170.000 g/mol, en particular de 20.000 a 100.000 g/mol, en particular de 30.000 a 60.000 g/mol.

[0025] El barniz puede ser un acrilato, en particular un acrilato de uretano o una mezcla de acrilatos, en particular de acrilatos de uretano. El barniz puede contener un fotoiniciador para el inicio de la reacción de radicales por activación de dicho fotoiniciador, en particular por luz UV. En la polimerización del barniz, además de la reacción de radicales, también puede tener lugar una reacción de poliadición o una reacción de policondensación. Además, el barniz puede contener, por ejemplo, un epóxido, en particular un epóxido alifático o aromático y/o un di o poliisocianato y un di o polialcohol. Para su aplicación, el barniz puede estar disuelto en un disolvente orgánico, por ejemplo, xileno. También puede estar compuesto como barniz acuoso.

[0026] Para mejora de la adherencia, la superficie del plástico puede activarse antes de la imprimación. En ello, se generan grupos funcionales en la superficie del plástico. La activación puede tener lugar, por ejemplo, mediante tratamiento con llama, tratamiento de corona, tratamiento con plasma o silicización. En la silicización, se genera una capa de dióxido de silicio delgada, pero muy densa, estable a la humedad y firmemente adherida sobre la superficie del plástico mediante el suministro de un compuesto orgánico de silicio, como por ejemplo silano, a una llama, por medio de una, así denominada, "pirólisis de llama". Sin embargo, una ventaja esencial del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que no es imprescindible una activación de la superficie del plástico para la obtención de una buena adherencia.

55

[0027] En una configuración del procedimiento, la imprimación y/o el barniz contienen un absorbente de UV.

[0028] A continuación se explica la invención en más detalle mediante un ejemplo de realización.

[0029] Una pieza de plástico de polipropileno expandido (EPP) se imprima primeramente por pulverización con una poliolefina clorada disuelta en xileno y se seca. El secado se lleva a cabo al aire durante 2 a 6 minutos a temperatura ambiente. El espesor de capa de la imprimación puede estar entre de 0,5 y 4 µm.

60

[0030] Sobre la imprimación seca se aplica un barniz sin disolventes endurecible por irradiación con luz UV de la siguiente composición:

5 **[0031]** El 40 % en peso de éster (1R,2R,4R)-1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.2]hept-2-ílico de ácido 2-propiónico, el 28 % en peso de Laromer UA 9033 V de la empresa BASF, 67056 Ludwigshafen, Alemania, el 19,6 % en peso de acrilato de uretano, el 8,26 % en peso de éster 2-metil-2-hidroxipropílico de ácido propiónico, el 2 % en peso de benzofenona, el 2 % en peso de metanona(1-hidroxiciclohexil)fenilcetona y el 0,14 % en peso de éster trifenílico de ácido fosforoso.

10

[0032] La aplicación del barniz tiene lugar mediante un procedimiento de pulverización en caliente a una temperatura de aproximadamente 40 °C a 60 °C, con un espesor de película húmeda de aproximadamente 200 µm. A continuación se produce el endurecimiento por irradiación con luz UV durante 1 a 3 segundos mediante un dispositivo de secado por UV habitual en el comercio con una lámpara de vapor de mercurio. Después del
15 endurecimiento iniciado por la luz UV, la pieza de plástico recubierta queda lista para su uso. Sin embargo, también puede aplicarse al menos otra capa del barniz mencionado y endurecerse de la manera descrita. Los poros en el EPP quedan cubiertos y cerrados por el barniz endurecido por UV. Además, el barniz puede nivelar irregularidades causadas, por ejemplo, por poros en la pieza de plástico de EPP. La aplicación de barniz puede repetirse cuantas veces sea necesario hasta obtener una superficie lisa. La aplicación del barniz puede realizarse manual o
20 mecánicamente. En el endurecimiento del barniz o en los recubrimientos decorativos posteriores, la temperatura de la pieza de plástico no debe superar los 100 °C.

REIVINDICACIONES

1. Plástico de un grupo que comprende polietileno (PE), polipropileno (PP), polipropileno/caucho de etileno-propileno-dieno (PP/EPDM) o mezclas de los mismos, en que el plástico está recubierto con al menos una imprimación que contiene una poliolefina halogenada y la imprimación está recubierta con al menos un barniz elástico endurecido por polimerización con la implicación de una reacción de radicales, en que el plástico es un plástico expandido, en que el barniz impide la penetración de humedad, en que el barniz es un acrilato o una mezcla de acrilatos.
- 10 2. Plástico de acuerdo con la reivindicación 1, en que el plástico es un polipropileno expandido (EPP) o polietileno expandido (EPE).
3. Plástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en que la poliolefina halogenada presenta un contenido de halógenos del 0,1 al 80 % en peso, en particular del 0,5 al 45 % en peso, en particular de 15 5 al 30 % en peso, en particular del 10 al 20 % en peso, en particular del 15 al 17 % en peso.
4. Plástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en que la poliolefina es una poliolefina con un peso molecular de 5.000 a 200.000 g/mol, en particular de 10.000 a 170.000 g/mol, en particular de 20.000 a 100.000 g/mol, en particular de 30.000 a 60.000 g/mol.
- 20 5. Plástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en que el barniz es un acrilato de uretano o una mezcla de acrilatos de uretano.
6. Plástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en que la imprimación y/o el barniz 25 contienen al menos un absorbente de UV, en particular benzotriazol.
7. Procedimiento para el recubrimiento de un plástico de un grupo que comprende polietileno (PE), polipropileno (PP), polipropileno/caucho de etileno-propileno-dieno (PP/EPDM) o mezclas de los mismos, en que el plástico es un plástico expandido, en que sobre el plástico se aplica primeramente una imprimación que contiene 30 una poliolefina halogenada y sobre esta, después de su secado, un barniz elástico endurecido por polimerización, de manera que este impide la penetración de humedad en el plástico, en que en la polimerización tiene lugar una reacción de radicales, en que el barniz cubre los poros del plástico expandido y se endurece tan rápidamente que la capa de barniz sobre los poros no se adelgaza considerablemente por procesos de flujo durante el endurecimiento.
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en que el plástico es un polipropileno expandido (EPP) o polietileno expandido (EPE).
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en que la poliolefina halogenada presenta un contenido de halógenos del 0,1 al 80 % en peso, en particular del 0,5 al 45 % en peso, en particular de 5 al 30 % en 40 peso, en particular del 10 al 20 % en peso, en particular del 15 al 17 % en peso.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, en que la poliolefina es una poliolefina con un peso molecular de 5.000 a 200.000 g/mol, en particular de 10.000 a 170.000 g/mol, en particular de 20.000 a 100.000 g/mol, en particular de 30.000 a 60.000 g/mol.
- 45 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, en que el barniz es un acrilato, en particular un acrilato de uretano o una mezcla de acrilatos, en particular de acrilatos de uretano.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11, en que la superficie del plástico se 50 activa antes de la aplicación de la imprimación.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en la activación tiene lugar por tratamiento con llama, tratamiento de corona, tratamiento con plasma o silicatización.
- 55 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 13, en que la imprimación y/o el barniz contienen un absorbente de UV.