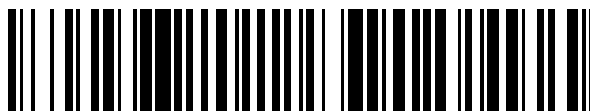


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 501 691**

51 Int. Cl.:

**C08J 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2011 E 11709742 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2550318**

54 Título: **Dispersiones de cera de PE en el revestimiento de plásticos**

30 Prioridad:

**25.03.2010 EP 10157720**

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

**02.10.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**CSIHONY, SZILARD;  
GARCIA CASTRO, IVETTE;  
PFISTNER, HEIKE;  
WAGNER, EVA;  
BAUM, PIA y  
WEIDL, CHRISTIAN HUBERT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 501 691 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

Dispersiones de cera de PE en el revestimiento de plásticos

La invención se refiere a una formulación de laca acuosa que está compuesta de al menos una laca base acuosa y al menos una dispersión acuosa de al menos una cera de copolímero de etileno especial y su uso como formulación de laca base para el revestimiento de plásticos.

Las piezas moldeadas de plástico se usan en muchos sectores tales como en automóviles, en el hogar etc. El lacado de piezas moldeadas de plástico se plantea con frecuencia con dificultad, dado que las lacas habituales únicamente se adhieren mal a materiales de plástico. En particular el lacado de materiales de plástico no polares tales como polipropileno (PP) y olefinas termoplásticas (TPO) se plantea con dificultad. Partiendo de esa base se aplica con frecuencia una capa de imprimación que contiene un sistema de adhesivo sobre la superficie de plástico limpia, que refuerza la adherencia entre la superficie y una laca base. La formulación usada para la capa de imprimación contiene con frecuencia disolventes orgánicos y poliolefinas cloradas (CPO). Sobre la capa de imprimación se aplican entonces la laca base y dado el caso una laca transparente. Tanto la laca base como la laca transparente son a base de agua predominantemente en Europa.

El documento US-A-3637428 describe sustratos que se basan en copolímeros de etileno y un comonomero polar, que se revisten con una formulación de laca base que contiene la resina formadora de laca, un polímero de acetato de vinilo como adhesivo y un disolvente orgánico. Es desventajoso el uso de un disolvente orgánico y que el revestimiento sea adecuado únicamente para sustratos muy especiales.

El documento US-A 5.585.192 describe una formulación a base de agua para la adhesión que contiene una poliolefina maleinizada y una cera de poliolefina. La formulación refuerza como capa de imprimación la adherencia entre sustratos poliméricos de PP, TPO y PE y una laca base.

Para la mejora de la adherencia de lacas a superficies de plástico de PP y TPO comercializa la empresa Eastman el producto Advantis<sup>®</sup> 510W (<sup>®</sup> = marca registrada), que es una dispersión acuosa de un adhesivo de poliolefina libre de halógenos. Advantis<sup>®</sup> 510W puede mezclarse directamente con formulaciones de laca acuosas a base de acrílo o poliuretano y se aplican así sobre un sustrato de plástico.

El documento US-A-20030018139 da a conocer formulaciones de imprimación que contienen disolvente y acuosas que contienen una poliolefina carboxilada que está modificada con alcoholes polifuncionales. La poliolefina es preferentemente un copolímero de propileno-etileno, sobre el que están injertados monómeros que contienen grupos carboxilo, preferentemente anhídrido maleico, que se modifican parcial o completamente mediante una reacción con un alcohol polifuncional. Las emulsiones acuosas se obtienen debido a que se neutraliza una parte de los grupos carboxilo mediante una amina o una base inorgánica. Los productos de reacción mencionados anteriormente se usan como imprimación y mejoran la adherencia de lacas sobre sustratos de plástico como TPO. Además se describen mezclas de la laca base con la poliolefina carboxilada modificada con alcohol, que pueden aplicarse de esta forma sobre un sustrato.

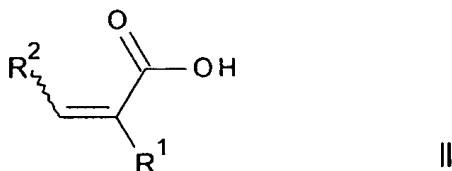
A partir de cálculos de costes se llega a prescindir cada vez más de manera planeada de la capa de imprimación, sin embargo a pesar de ello se llega a garantizar una adhesión satisfactoria de una laca base a base de agua sobre una superficie de plástico.

Por tanto, es objetivo de la invención proporcionar revestimientos de plástico mejorados que cumplan los requerimientos mencionados anteriormente.

Se encontró ahora que formulaciones de laca base acuosas que contienen adicionalmente dispersiones acuosas que se basan en ceras de copolímero de polietileno especiales se caracterizan en el revestimiento de plásticos por una adherencia especialmente buena.

Por tanto es objeto de la invención una formulación de laca acuosa que está compuesta de al menos una laca base acuosa y al menos una dispersión acuosa de al menos una cera de copolímero de etileno al menos parcialmente neutralizada que se selecciona de ceras de copolímero de etileno de gradiente o estadístico, que como comonomeros de manera polimerizada contienen:

(A) del 12 % al 40 % en peso, preferentemente del 20 % al 35 % en peso, al menos de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado de fórmula general I,



en la que

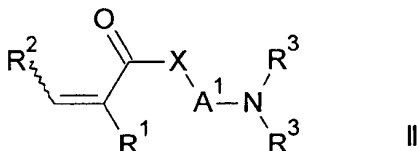
R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí se seleccionan de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado;

(B) del 60 % al 88 % en peso, preferentemente del 80 % al 65 % en peso, de etileno;

(C) del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0 % al 5 % en peso, de anhídrido maleico y/o metacrilato de glicidilo;

o

(A') del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso, al menos de un comonomero de fórmula general II



en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí se seleccionan de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado,

R<sup>3</sup> independientemente entre sí se seleccionan de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado y cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, en el que dos restos R<sup>3</sup> pueden estar unidos entre sí con la formación de un anillo de 3 a 10 miembros,

X se selecciona de oxígeno, azufre y N-R<sup>4</sup>,

R<sup>4</sup> se selecciona de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado y hidrógeno, y

A<sup>1</sup> es un grupo divalente, seleccionado de alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquileno C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> y fenileno;

(B') del 50 % al 95 % en peso de etileno, preferentemente del 60 % al 80 % en peso, y

(C') del cero % al 20 % en peso, preferentemente del cero % al 10 % en peso, de anhídrido maleico y/o metacrilato de glicidilo;

presentando la cera de copolímero de etileno que contiene los comonomeros (A), (B) y dado el caso (C) un peso molecular M<sub>w</sub> de 10.000 g/mol a 150.000 g/mol y la cera de copolímero de etileno que contiene los comonomeros (A'), (B') y dado el caso (C') un peso molecular M<sub>w</sub> de 5.000 g/mol a 40.000 g/mol.

Por comonomeros contenidos de manera polimerizada (A), (B) y (C) o (A'), (B') y (C') se entiende a este respecto las proporciones de comonomero que se incorporan molecularmente en la cera de copolímero de etileno usada de acuerdo con la invención y se complementan hasta el 100 % en peso.

La proporción de la dispersión de cera de copolímero de etileno acuosa en la formulación de laca de acuerdo con la invención asciende en general a del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 3 % en peso, con respecto a la laca base acuosa.

Un copolímero de etileno usado de acuerdo con la invención que contiene comonomero (A') de manera polimerizada puede encontrarse de manera parcialmente protonada o como amina libre.

En las fórmulas I y II, las variables se definen tal como sigue:

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales o distintos;

R<sup>1</sup> se selecciona de hidrógeno y

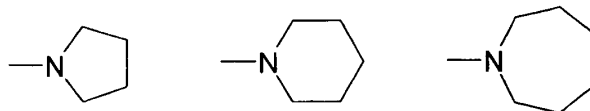
alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado, tal como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; de manera especialmente preferente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, en particular metilo;

R<sup>2</sup> se selecciona de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado tal como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; de manera especialmente preferente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, en particular metilo, y de manera muy especialmente preferente hidrógeno;

los restos R<sup>3</sup> son distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y preferentemente no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; preferentemente metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo; de manera especialmente preferente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, de manera muy especialmente preferente metilo;

cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> tal como por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; preferentemente son ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo, pudiendo estar unidos entre sí dos restos R<sup>3</sup> con la formación de un anillo de 3 a 10 miembros, preferentemente de 5 a 7 miembros dado el caso sustituido con restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

5 de manera especialmente preferente puede seleccionarse un grupo N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub> de

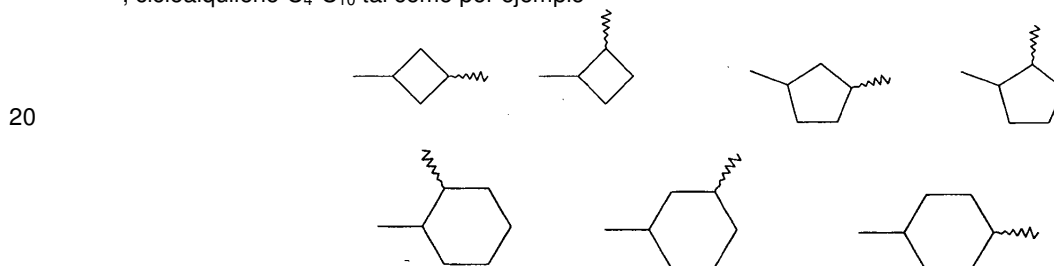


Cuando los restos R<sup>3</sup> son distintos, entonces uno de los restos R<sup>3</sup> puede ser hidrógeno.

X se selecciona de azufre, N-R<sup>4</sup> y en particular oxígeno.

10 R<sup>4</sup> se selecciona de hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado tal como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, preferentemente hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, de manera especialmente preferente metilo e hidrógeno;

15 A<sup>1</sup> se selecciona de grupos divalentes tales como alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, tal como por ejemplo -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)- cis y trans, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-; preferentemente alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; tal como -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- y -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-, de manera especialmente preferente -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, de manera muy especialmente preferente -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-; cicloalquilenos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> tal como por ejemplo



preferentemente



como isómeros puros o como mezcla de isómeros,

25 y

fenileno, por ejemplo orto-fenileno, meta-fenileno y de manera especialmente preferente para-fenileno.

En una forma de realización de la presente invención significa R<sup>1</sup> hidrógeno o metilo. De manera muy especialmente preferente significa R<sup>1</sup> metilo.

30 En una forma de realización de la presente invención significan R<sup>1</sup> hidrógeno o metilo y R<sup>2</sup> hidrógeno. De manera muy especialmente preferente es el comonomero (A) ácido metacrílico.

En una forma de realización de la presente invención significan R<sup>1</sup> hidrógeno o metilo y R<sup>2</sup> hidrógeno, siendo los dos grupos R<sup>3</sup> iguales y representan en cada caso metilo o etilo.

En una forma de realización de la presente invención, X-A<sup>1</sup>-N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub> representa O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. De manera muy especialmente preferente es el comonomero (A') metacrilato de dimetilaminoetilo.

35 En una forma de realización de la presente invención, X-A<sup>1</sup>-N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub> representa O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

En una forma de realización de la presente invención, el comonomero (A') se encuentra en forma protonada.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero de etileno no comprende comonómeros adicionales (C) o (C') de manera polimerizada.

En otra forma de realización de la presente invención, el copolímero de etileno contiene junto a los comonómeros (A') y (B') al menos otro comonómero (C') conjuntamente de manera polimerizada.

- 5 En otra forma de realización de la presente invención, el copolímero de etileno contiene junto a los comonómeros (A') y (B') al menos otro comonómero (C') conjuntamente de manera polimerizada.

A este respecto, el copolímero de etileno formado por los comonómeros (A) y (B) o (A') y (B') contiene como comonómero (C) o (C') anhídrido maleico y/o metacrilato de glicidilo.

En una forma de realización de la presente invención, el comonómero (A) se encuentra en forma neutralizada.

- 10 Las ceras de copolímero de etileno usadas en las dispersiones usadas de acuerdo con la invención, que contienen los comonómeros (A), (B) y dado el caso (C), presentan en general una velocidad de flujo en masa fundida (MFR) en el intervalo de 1 a 50 g/10 min, preferentemente de 5 a 20 g/10 min, de manera especialmente preferente de 7 a 15 g/10 min, medida a 160 °C y una carga de 325 g según la norma EN ISO 1133. Su índice de acidez asciende habitualmente a de 50 a 200 mg de KOH/g de copolímero, preferentemente de 100 a 200 mg de KOH/g de copolímero, determinado según la norma DIN 53402.

El peso molecular  $M_w$  de las ceras de copolímero de etileno usadas en las dispersiones usadas de acuerdo con la invención, que contienen los comonómeros (A), (B) y dado el caso (C) asciende en general a de 10.000 g/mol a 150.000 g/mol, preferentemente de 20.000 g/mol a 120.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 50.000 g/mol a 100.000 g/mol.

- 20 Los intervalos de fusión de las ceras de copolímero de etileno usadas en las dispersiones usadas de acuerdo con la invención, que contienen los comonómeros (A), (B) y dado el caso (C), se encuentran en general en el intervalo de 60 °C a 110 °C, preferentemente en el intervalo de 70 °C a 90 °C, determinado mediante DSC según la norma DIN 51007.

- 25 Las ceras de copolímero de etileno usadas en las dispersiones usadas de acuerdo con la invención que contienen los comonómeros (A), (B) y dado el caso (C) son copolímeros de gradiente o estadísticos.

El peso molecular  $M_w$  de las ceras de copolímero de etileno usadas en las dispersiones usadas de acuerdo con la invención, que contienen los comonómeros (A'), (B') y dado el caso (C'), asciende a de 5.000 g/mol a 40.000 g/mol, preferentemente de 10.000 g/mol a 30.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 15.000 g/mol a 25.000 g/mol.

- 30 El punto de fusión de las ceras de copolímero de etileno usadas en las dispersiones usadas de acuerdo con la invención, que contienen los comonómeros (A'), (B') y dado el caso (C'), se encuentra en general en el intervalo de 40 °C a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 40 °C a 80 °C, determinado mediante DSC según la norma DIN 51007.

- 35 La preparación de las ceras de copolímero de etileno usadas puede realizarse según procedimientos en sí conocidos para la copolimerización de etileno (B) o (B'), comonómeros (A) a (A') y dado el caso otros comonómeros (C) o (C') en autoclaves de alta presión agitados o en reactores tubulares de alta presión. Se prefiere la preparación en autoclaves de alta presión agitados. Los autoclaves de alta presión agitados se conocen, una descripción se encuentra por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, entradas: Waxes, volumen A 28, página 146 y siguientes, Verlag Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996. En éstos se comporta predominantemente la relación longitud/diámetro en intervalos de 5:1 a 30:1, preferentemente de 10:1 a 20:1. Los reactores tubulares de alta presión que pueden usarse igualmente se encuentran igualmente en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, entradas: Waxes, volumen A 28, página 146 y siguientes, Verlag Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996. Ciertos detalles para la preparación de copolímero de etileno se mencionan también en el documento WO 2008/101937.

- 45 La preparación de dispersiones acuosas de ceras de copolímero de etileno se conoce en sí. Preferentemente se procede de modo que se coloca uno o varios copolímeros de etileno con otras sustancias en un recipiente, por ejemplo un matraz, un autoclave o una cuba y se calienta el contenido.

- 50 En el caso de ceras de copolímero de etileno, que contienen los comonómeros (A'), (B') y dado el caso (C'), se añade uno o varios ácidos de Brønsted tal como por ejemplo ácidos orgánicos tales como ácido acético glacial, ácido fórmico, ácido láctico, ácido butírico, ácido benzoico, ácido metanosulfónico y ácido paratoluenosulfónico o ácidos inorgánicos tales como ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico y agua y dado el caso otras sustancias por ejemplo emulsionantes, siendo discrecional la sucesión de la adición de ácido de Brønsted o ácidos de Brønsted así como dado el caso otras sustancias.

Se añade mucho ácido de Brønsted de modo que el copolímero de etileno se encuentra en forma parcialmente o de manera preferente completamente neutralizada. En una forma de realización de la presente invención se usa un exceso de ácido de Brønsted.

5 Cuando en la cera de copolímero de etileno que contiene los comonómeros (A'), (B') y dado el caso (C') el comonómero (A') se encuentra ya en forma al menos parcialmente protonada, puede prescindirse dado el caso de la adición de ácido de Brønsted.

10 En el caso de ceras de copolímero de etileno, constituidas por los comonómeros (A), (B) y dado el caso (C), se añade habitualmente una o varias sustancias de acción básica, con las que las ceras de copolímero de etileno están al menos parcialmente neutralizadas, por ejemplo hidróxidos y/o carbonatos y/o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, o preferentemente aminas tal como por ejemplo amoníaco y aminas orgánicas tales como por ejemplo alquilaminas, N-alquil-etanolaminas, alcanolaminas y poliaminas. A modo de ejemplo para alquilaminas se mencionan: trietilamina, dietilamina, etilamina, trimetilamina, dimetilamina, metilamina. Las aminas preferentes son monoalcanolaminas, N,N-dialquilalcanolaminas, N-alquilalcanol-aminas, dialcanolaminas, N-alquildialcanolaminas y trialcanolaminas con respectivamente 2 a 18 átomos de C en el resto hidroxialquilo y dado el caso en cada caso de 1 a 6 átomos de C en el resto alquilo, preferentemente de 2 a 6 átomos de C en el resto alcanol y dado el caso 1 ó 2 átomos de C en el resto alquilo. Se prefieren muy especialmente etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, n-butildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina y 2-amino-2-metilpropanol-1. Se prefieren muy especialmente amoníaco y N,N-dimetiletanolamina. En poliaminas se mencionan a modo de ejemplo: etilendiamina, tetrametiletilendiamina (TMEDA), dietilentriamina y trietilentetramina.

20 En una forma de realización de la presente invención, las dispersiones usadas de acuerdo con la invención de ceras de copolímero de etileno, constituidas por los comonómeros (A), (B) y dado el caso (C), contienen tanta sustancia de acción básica o sustancias de acción básica de modo que al menos la mitad, preferentemente al menos el 60 % en mol, de los grupos carboxilo de la o de las ceras de copolímero de etileno estén neutralizados.

25 En una forma de realización de la presente invención, las dispersiones usadas de acuerdo con la invención de ceras de copolímero de etileno, constituidas por los comonómeros (A), (B) y dado el caso (C), contienen tanta sustancia de acción básica o sustancias de acción básica y en particular amina, de modo que los grupos carboxilo de la o de las ceras de copolímero de etileno estén cuantitativamente neutralizados.

30 En una forma de realización de la presente invención, las dispersiones usadas de acuerdo con la invención de ceras de copolímero de etileno, constituidas por los comonómeros (A), (B) y dado el caso (C), contienen más sustancia de acción básica o sustancias de acción básica, en particular amina, que la necesaria para la neutralización completa de la o de las ceras de copolímero de etileno, por ejemplo un exceso de hasta el 100 % en mol, preferentemente hasta el 50 % en mol.

35 Si se desea preparar la respectiva dispersión a una temperatura por encima de 100 °C, es ventajoso trabajar con presión elevada y seleccionar de manera correspondiente el recipiente. Se homogeneiza la dispersión producida, por ejemplo mediante agitación mecánica o neumática o mediante sacudida. Se calienta ventajosamente hasta una temperatura por encima del punto de fusión de la cera de copolímero de etileno. Ventajosamente se calienta hasta una temperatura que se encuentre al menos 10 °C, de manera especialmente ventajosa hasta una temperatura que se encuentre al menos 30 °C por encima del punto de fusión de la cera de copolímero de etileno.

40 Las dispersiones acuosas usadas de acuerdo con la invención presentan un contenido en sólidos en el intervalo del 5 % al 40 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso. El agua usada para las dispersiones está preferentemente desionizada, es decir purificada mediante destilación o con ayuda de un intercambiador de iones.

El valor de pH de las dispersiones acuosas que contienen ceras de copolímero de etileno, que están constituidas por comonómeros (A), (B) y dado el caso (C), asciende en general a de 7 a 14, preferentemente de 8 a 10.

45 El valor de pH de las dispersiones acuosas que contienen ceras de copolímero de etileno, que están constituidas por comonómeros (A'), (B') y dado el caso (C'), asciende en general a de 1 a 7, preferentemente de 3 a 6.

50 Las dispersiones de cera de copolímero de etileno acuosas mencionadas anteriormente se usan de acuerdo con la invención con lacas base habituales a base de agua para preparar las formulaciones de laca acuosas modificadas de acuerdo con la invención. Para ello se añaden mezclando las dispersiones de cera de copolímero de etileno acuosas mencionadas anteriormente directamente a las formulaciones de laca acuosas habituales en el comercio (= laca base) a base de por ejemplo resinas de poliuretano, de poliéster, alquídicas, de melamina y/o de poliácrlato.

55 Otro objeto de la invención es el uso de las formulaciones de laca acuosas modificadas de acuerdo con la invención como formulación de laca base para el revestimiento de plásticos. En caso de los plásticos puede tratarse de piezas moldeadas de muchos sectores distintos. Como ejemplos del sector del automóvil pueden nombrarse por ejemplo parachoques, tapa del depósito etc. Los ejemplos del sector doméstico son aparatos pequeños, envases, juguetes etc. Los materiales de plástico usados para este fin son por ejemplo poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliésteres y en particular materiales de plástico no polares. Ciertos ejemplos de éstos últimos son poliolefinas tales

como polietileno, copolímeros de etileno, polipropileno, copolímeros de propileno, mezclas de poliolefinas con otros polímeros tales como por ejemplo combinaciones de PP/EPDM, y PVC.

5 Para el revestimiento se dotan las superficies de plástico limpias y secadas de la formulación de laca base modificada. El revestimiento del sustrato puede realizarse de distinta manera por ejemplo mediante inmersión, pulverización o aplicación de la formulación de laca base modificada. Por medio de esta formulación de laca base puede aplicarse entonces aún una laca de cubierta, en general una laca transparente. El espesor de capa de la laca base o de la laca transparente depende de la respectiva aplicación y puede variar considerablemente.

Las superficies de plástico dotadas de la formulación de laca base modificada se caracterizan por una adherencia de la laca especialmente buena.

## 10 Ejemplos

Preparación de los copolímeros de etileno

15 En un autoclave de alta presión, tal como se ha descrito en la bibliografía (M. Buback *et al.*, Chem. Ing. Tech. 1994, 66, 510), se copolimerizan etileno y o bien metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA) o ácido metacrílico (MAS) continuamente a temperaturas de 200 °C a 250 °C. Para ello se alimenta continuamente etileno bajo la presión del reactor en el autoclave de alta presión. Separadamente de esto se alimenta continuamente el copolímero, dado el caso diluido con isododecano, en el autoclave de alta presión. Separadamente de esto se alimenta continuamente la disolución de iniciador, que está compuesta de peroxipivalato de terc-amilo disuelto en isododecano, en el autoclave de alta presión. Separadamente de esto se alimenta de manera continua dado el caso propionaldehído en el autoclave de alta presión. La presión ascendía durante la polimerización a de 150000 kPa a 250000 kPa. Se obtuvieron copolímeros de etileno con los datos analíticos evidentes por la tabla 1.

Tabla 1: Datos analíticos de copolímeros de etileno usados

N.º de ejemplo	Contenido de etileno [% en peso]	Contenido de DMAEMA [% en peso]	Contenido de etileno [% en peso]	Contenido de MAS [% en peso]	Punto de fusión [°C]	Mw [g/mol]	$\eta$ [mPa·s]
1	63	37	-	-	49	17.000	2600
2	69	31	-	-	41	21.700	7100
3	-	-	73	27	80	90.000	> 50.000

25 Por "contenido" ha de entenderse la proporción de MAS o DMAEMA polimerizado en el respectivo copolímero de etileno. El contenido en MAS y metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo en los copolímeros de etileno se determinó mediante espectroscopia RMN-<sup>1</sup>H.

$\eta$ : viscosidad en masa fundida dinámica, medida a 120 °C en un viscosímetro de placa/cono (PP 35 Ti) de 1,0 mm de ranura y D = 10 [1/s] según la norma DIN 53018-1

Preparación de dispersiones acuosas de los copolímeros de etileno

30 En un autoclave de 2 litros con agitador de anclas cruzadas se dispuso respectivamente la cantidad indicada en la tabla 2 de copolímero de etileno según el ejemplo 1 a 3. Se calentó con agitación hasta 130 °C y se añadió gota a gota a continuación en el intervalo de 15 minutos la cantidad indicada en la tabla 2 de ácido o amina (alimentación 1). Después se añadió en el intervalo de 30 minutos la cantidad residual de agua (alimentación 2) y se agitó durante otros 15 minutos a 130 °C (temperatura exterior). Después se redujo la temperatura exterior hasta 100 °C, se agitó durante una hora a 100 °C y entonces se enfrió en el intervalo de 15 minutos hasta temperatura ambiente. Se filtró con un filtro de perlón (100  $\mu$ m) y se obtuvieron las correspondientes dispersiones acuosas.

Tabla 2: Dispersiones de copolímero de etileno

N.º	Ejemplo de copolímero	Cantidad (B) [g]	Ácido acético glacial alimentación 1	DMEA alimentación 1	Cantidad de H <sub>2</sub> O [g], alimentación 2	Valor de pH de emulsión	Contenido en sólidos [% en peso]
D.1	1	225	32 g en 69 ml de H <sub>2</sub> O	-	800	4,9	20

(continuación)

N.º	Ejemplo de copolímero	Cantidad (B) [g]	Ácido acético glacial alimentación 1	DMEA alimentación 1	Cantidad de H <sub>2</sub> O [g], alimentación 2	Valor de pH de emulsión	Contenido en sólidos [% en peso]
D.2	2	225	28 g en 72 ml de H <sub>2</sub> O	-	800	4,6	20
D.3	3	225	-	38 g en 114 ml de H <sub>2</sub> O	648	9,0	21

#### Revestimiento de superficies de plástico con formulación de laca base modificada

5 Se limpiaron planchas de plástico de 15x20 cm de PP/EPDM con isopropanol y después se secaron. A cada formulación de laca base habitual en el comercio que contiene resinas de PU, de melamina y de poliacrilato se añadieron mezclando las dispersiones de copolímero de etileno descritas anteriormente D.1 a D.3 en concentraciones del 0,5/1,0/5,0 % en peso. Las superficies de plástico limpias se revistieron con la respectiva formulación de laca base modificada. Las superficies se trataron con llama y se revistieron con una laca transparente. Las planchas de plástico revestidas acabadas se trataron con llama otra vez. En la aplicación de la formulación de laca base se usó una raqueta en forma de caja de 90 µm y con la laca transparente una raqueta en forma de barra de 100 µm. Con ello se consiguió un espesor de película seca total de 70 µm. Como muestra cero se revistió una plancha de plástico sólo con la formulación de laca base sin la adición mezclando de las dispersiones de copolímero de etileno descritas anteriormente y la laca transparente.

15 Las planchas se rompieron con un cuchillo en dos líneas paralelas tanto de manera horizontal como vertical. La calidad de la adherencia se sometió a prueba según la norma DIN 55662 con un ensayo con chorros de vapor. Los resultados del ensayo con chorros de vapor se resumen en la figura 1. La figura 1 muestra registros tabulares de las planchas de plástico tratadas correspondientemente. Para fines de comparación está representada por encima de la tabla la muestra cero descrita anteriormente (1). En las columnas de la tabla está indicada la respectiva concentración (= conc.) de las dispersiones de copolímero de etileno en la formulación de laca base en % en peso. En las filas de la tabla (K.1 a K.3) está indicada la dispersión de copolímero de etileno usada respectivamente (D.1 a D.3).

20 La figura 1 muestra que mediante las formulaciones de laca base modificadas usadas de acuerdo con la invención se eleva claramente la adherencia sobre la plancha de plástico. Una adherencia especialmente buena se consiguió con formulaciones de laca base que contenían D.1.

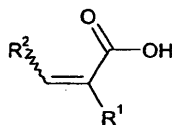
25



## REIVINDICACIONES

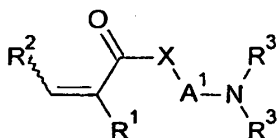
1. Formulación de laca acuosa que está compuesta de al menos una laca base acuosa y al menos una dispersión acuosa de al menos una cera de copolímero de etileno al menos parcialmente neutralizada, que se selecciona de ceras de copolímero de etileno de gradiente o estadístico que como comonómeros de manera polimerizada contienen:

(A) del 12 % al 40 % en peso, preferentemente del 20 % al 35 % en peso, al menos de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado de fórmula general I,



I

- en la que  
 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí se seleccionan de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado;  
 (B) del 60 % al 88 % en peso, preferentemente del 80 % al 65 % en peso, de etileno;  
 (C) del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0 % al 5 % en peso de anhídrido maleico y/o metacrilato de glicidilo,  
 o  
 (A') del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso, al menos de un comonómero de fórmula general II



II

- en la que  
 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí se seleccionan de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado,  
 R<sup>3</sup> independientemente entre sí se seleccionan de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado y cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, en donde dos restos R<sup>3</sup> pueden estar unidos entre sí formando un anillo de 3 a 10 miembros,  
 X se selecciona de oxígeno, azufre y N-R<sup>4</sup>,  
 R<sup>4</sup> se selecciona de hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado y no ramificado y  
 A<sup>1</sup> es un grupo divalente, seleccionado de alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquileno C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> y fenileno;  
 (B') del 50 % al 95 % en peso de etileno, preferentemente del 60 % al 80 % en peso, y  
 (C') de cero al 20 % en peso, preferentemente de cero al 10 % en peso, de anhídrido maleico y/o metacrilato de glicidilo, presentando la cera de copolímero de etileno que contiene los comonómeros (A), (B) y dado el caso (C) un peso molecular M<sub>w</sub> de 10.000 g/mol a 150.000 g/mol y la cera de copolímero de etileno que contiene los comonómeros (A'), (B') y dado el caso (C') un peso molecular M<sub>w</sub> de 5.000 g/mol a 40.000 g/mol.

2. Formulación de laca según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la proporción de la dispersión acuosa de la cera de copolímero de etileno asciende a del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a la laca base acuosa.

3. Formulación de laca según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada por que** el copolímero de etileno no contiene otros comonómeros (C) o (C').

4. Formulación de laca según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** los restos en las fórmulas I y II tienen el siguiente significado:

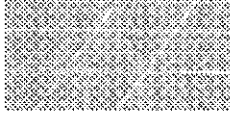
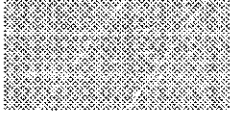
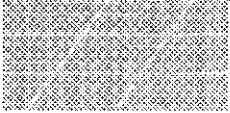
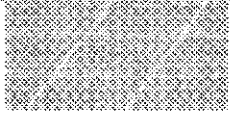
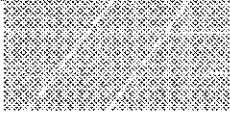
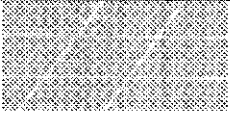
- R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo,  
 los dos grupos R<sup>3</sup> son iguales y representan respectivamente metilo o etilo y  
 X es oxígeno.

5. Formulación de laca según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** R<sup>2</sup> significa hidrógeno.

6. Uso de la formulación de laca de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 como formulación de laca base para el revestimiento de plásticos.

7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los plásticos son piezas moldeadas de plástico del sector del automóvil y/o doméstico.

Figura 1

		~(1)		
		conc.		
		0,5%	1,0%	5,0%
K.1	D.1			
K.2	D.2			
K.3	D.3	