

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 275**

51 Int. Cl.:

C09D 123/00 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2011 PCT/KR2011/010054**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12087070**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2011 E 11850547 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2655529**

54 Título: **Composición de recubrimiento al agua libre de halógenos**

30 Prioridad:

24.12.2010 KR 20100134245

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

21.10.2016

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**LEE, CHAI-KI;
PARK, YOUNG-TAE y
PARK, PENG-SAM**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 587 275 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

Composición de recubrimiento al agua libre de halógenos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento al agua libre de halógenos y un producto de película de recubrimiento.

Fundamento de la invención

10 La resina basada en poliolefina se usa normalmente para accesorios interiores de automóviles tales como un panel de instalación, una cobertura del airbag, un salpicadero y similares. Para usar partes hechas de polipropileno en automóviles, se necesita un procedimiento de recubrimiento para igualar el color de un automóvil. Sin embargo, como el polipropileno no es polar debido a la estructura molecular y tiene alta cristalinidad interna, tiene muy baja adhesión de recubrimiento. Por lo tanto, para adherir un recubrimiento deseado en un sustrato hecho de polipropileno, se necesita un procedimiento de tratamiento químico o físico.

15 Para mejorar la adhesión de recubrimiento en un sustrato basado en poliolefina tal como polipropileno (PP), polietileno (PE) y similares, se ha usado un método de tratamiento de ácido fluorhídrico y ozono para tratamiento químico, y un método de tratamiento tal como plasma y descarga de corona, y similar, se ha usado para tratamiento físico. Y, el tratamiento de llama o tratamiento de imprimación con una composición de resina de poliolefina clorada (en adelante, denominada como "CPO") puede llevarse a cabo antes del recubrimiento. Sin embargo, el tratamiento de llama no se aplica excepto en varios países debido al problema de coste de la inversión y el espacio porque la operación de recubrimiento debería llevarse a cabo inmediatamente después de tratamiento de llama y se necesitan instalaciones. Y, la resina de CPO aumenta el problema medioambiental porque se usa una composición de recubrimiento tipo disolvente orgánico disuelta en un disolvente orgánico aromático tal como tolueno, xileno y similares. Así, una resina de CPO acuosa sin un disolvente orgánico se desarrolló hace varios años, y un imprimador acuoso que usa la resina COP acuosa se ha aplicado de forma gradual, y así se ha desarrollado una composición de recubrimiento más respetuosa con el medioambiente. Sin embargo, estas composiciones también incluyen halógeno, y son dañinos para el cuerpo humano, y por tanto, su uso está limitado en varios países europeos.

20 Además, el tratamiento de recubrimiento de imprimación se necesita para la adhesión, y el recubrimiento está compuesto de multicapas que incluyen recubrimientos adicionales para propiedades físicas y químicas, y por tanto, puede aumentarse el tiempo de operación, puede aumentarse el coste debido al aumento en el consumo de una composición de recubrimiento, aumentando así el coste del producto final.

30 La presente invención proporciona una disolución a los problemas anteriores disminuyendo el coste y proporcionando un material que es más respetuoso con el medioambiente. La mayoría de las composiciones usadas actualmente están basadas en disolvente orgánico, y por tanto son dañinas para los trabajadores y usuarios, y particularmente, para el medioambiente debido a su exposición al aire. Además, las resinas de CPO usadas para recubrirse en el material basado en poliolefina tienen problemas potenciales debido al cloruro que se usa, que es dañino para el cuerpo humano. En términos de reducción de costes, la composición convencional necesita un primer recubrimiento para mejorar la adhesión al material basado en poliolefina, y un segundo recubrimiento para mejorar las propiedades físicas/químicas, mientras que la composición según la presente invención necesita solo un recubrimiento para conseguir las propiedades.

Compendio de la invención

40 Por consiguiente, un aspecto de la presente invención proporciona una composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento que comprende resina de poliolefina libre de halógenos, poliálcool acrílico, emulsión acrílica y un disolvente. Puede comprender además un pigmento y aditivos, y un agente de curado puede incluirse durante la preparación o pueden introducirse aditivos y mezclarse antes de un procedimiento de recubrimiento.

45 Una composición de recubrimiento al agua puede comprender 25~65 partes en peso de resina de poliolefina libre de halógenos, 5~40 partes en peso de poliálcool acrílico y 5~40 partes en peso de emulsión acrílica, en base a 100 partes en peso de contenido sólido total. Si se añade un pigmento, la composición puede comprender 2~10 partes en peso del pigmento.

50 Otro aspecto de la presente invención proporciona un producto de película de recubrimiento formado recubriendo la composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento en un sustrato basado en poliolefina. El recubrimiento de la composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento puede llevarse a cabo sin tratamiento de imprimación.

55 Según la presente invención, puede obtenerse una excelente adhesión a un sustrato de poliolefina, y pueden mantenerse las propiedades físicas/químicas con una película de recubrimiento sencillo en vez de las películas de recubrimiento dual usadas actualmente, mediante una composición al agua libre de halógenos con propiedades físicas/químicas similares a o más excelentes que la composición existente de recubrimiento oleoso o de

recubrimiento que contiene halógeno. Como estos efectos pueden obtenerse con una película de recubrimiento sencillo, el consumo de recubrimiento puede reducirse en aproximadamente 30~40% en comparación con el método existente, y particularmente, puede esperarse una reducción de coste a través de la disminución en equipo necesario para la película de recubrimiento dual, la energía para el secado de la película de recubrimiento, la fuerza de atracción del recubrimiento, el aumento de productividad y similares.

Descripción detallada de la invención

De aquí en adelante, la presente invención se explicará en detalle. Las siguientes explicaciones son ejemplos específicos de la invención, e incluso si se describen expresiones concluyentes o limitantes, no deberían interpretarse como limitantes del alcance de la invención, que se determina por las reivindicaciones adjuntas.

La composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento según una realización comprende resina de poliolefina libre de halógenos, poliol acrílico, emulsión acrílica y un disolvente. Puede comprender además un pigmento y aditivos, y puede incluirse un agente de curado durante un procedimiento de preparación o pueden introducirse aditivos y mezclarse antes de un procedimiento de recubrimiento. Puede comprender 25~65 partes en peso de resina de poliolefina libre de halógenos, 5~40 partes en peso de poliol acrílico y 5~40 partes en peso de emulsión acrílica, en base a 100 partes en peso de contenido en sólido total. Si se añade un pigmento, la composición puede comprender 2~10 partes en peso del pigmento.

De aquí en adelante, cada ingrediente se explicará en detalle.

Resina de poliolefina libre de halógenos

La resina de poliolefina libre de halógenos puede influir en la adhesión según el peso molecular, y mientras el peso molecular promedio en peso aumenta, la adhesión a un sustrato de poliolefina puede aumentar mientras aumenta la apolaridad. Debido a la compatibilidad disminuida resultante con el poliol acrílico, que es una resina polar usada en el recubrimiento, y la emulsión acrílica, la estabilidad al almacenamiento, la apariencia (brillo, suavidad de la superficie) y las propiedades físicas y químicas pueden deteriorarse. Por lo tanto, sería preferible usar la poliolefina libre de halógenos bajo condiciones específicas. Particularmente, si se usa la poliolefina libre de halógenos que tiene un peso molecular promedio en peso de menos que 80.000, puede disminuirse la adhesión, y si el peso molecular promedio en peso es mayor que 150.000, el brillo y la estabilidad de almacenaje del recubrimiento puede deteriorarse. Además, si el contenido de la poliolefina libre de halógenos es menor que 25 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los contenidos sólidos totales, puede deteriorarse la adhesión al sustrato debido a la disminución en apolaridad en el recubrimiento, y si es mayor que 65 partes en peso, las propiedades físicas y químicas pueden deteriorarse.

La poliolefina libre de halógenos que puede usarse en la presente invención no está limitada específicamente mientras no contenga halógenos, y puede modificarse de forma variada. Un ejemplo puede ser como sigue, y puede dispersarse en un medio acuoso. La dispersión acuosa (A) de la poliolefina modificada libre de halógenos se forma dispersando poliolefina (a) modificada con ácido o anhídrido de ácido carboxílico insaturado en un medio acuoso.

La poliolefina (a) modificada con ácido o anhídrido de ácido carboxílico insaturado puede obtenerse por copolimerización por injerto de ácido o anhídrido de ácido carboxílico insaturado a la poliolefina por un método conocido. La poliolefina modificada con ácido o anhídrido de ácido carboxílico insaturado que puede usarse para la modificación puede incluir ácido carboxílico alifático C3~10 o anhídridos del mismo, que contiene al menos uno, preferiblemente un doble enlace polimérico en una molécula y no contiene halógeno y los ejemplos específicos del mismo pueden incluir ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido maleico y similares, preferiblemente ácido maleico y anhídrido maleico. La cantidad de copolimerización por injerto del ácido carboxílico insaturado o anhídridos de ácido del mismo a la poliolefina puede conseguirse según las propiedades deseadas de la poliolefina modificada, aunque en general, puede ser 1~20% en peso, preferiblemente 1,5~15% en peso, más preferiblemente 2~10% en peso, en base al peso del contenido sólido de la poliolefina.

Mientras, los ejemplos de la poliolefina que pueden usarse para la modificación pueden incluir poliolefina no halogenada formada (co)polimerizando una o dos o más clases de olefina C2~10 tales como etileno, propileno, butilenos, hexeno y similares, y particularmente, es preferible incluir propileno como una unidad de polimerización. La fracción de peso de la unidad de propileno en la poliolefina modificada puede estar preferiblemente en el intervalo de 0,5~1, particularmente 0,7~0,99, más particularmente 0,8~0,99, en términos de compatibilidad con otros ingredientes o adhesión de la película de recubrimiento formada, y similares.

Como la poliolefina, la poliolefina no halogenada conocida en la técnica puede usarse sin limitación específica, aunque puede ser preferible usar las preparadas por (co)polimerización de olefina usando un catalizador de sitio único como un catalizador de polimerización, porque tiene distribución estrecha de peso molecular y excelente rendimiento de copolimerización aleatoria, y similar. El catalizador de sitio único es un catalizador de polimerización con estructura de punto de activación uniforme (sitio único), y particularmente, es preferible un catalizador de metaloceno. El catalizador de metaloceno puede prepararse combinando un compuesto de metal de transición de Grupo 4~6 o Grupo 8 que tiene al menos un ligando anular de 5 miembros conjugado o un compuesto de metal de transición de tierras raras del Grupo 3 de metaloceno (complejo bis(ciclopentadienil)metal y un derivado del mismo)

con un cocatalizador, tal como aluminóxano o tipo boro, y similar, para activar el catalizador, y un compuesto de aluminio orgánico, tal como trimetilaluminio, y similares. La (co)polimerización de olefina puede llevarse a cabo por un método conocido, por ejemplo, añadiendo de forma continua alquilaluminio y metaloceno mientras se suministra olefina, tal como propileno y etileno, y similar, e hidrógeno en un vaso de reacción.

- 5 La poliolefina (a) modificada con ácido o anhídrido de ácido carboxílico insaturado puede estar, si es necesario, modificada con acrílico adicionalmente. El monómero insaturado acrílico que puede usarse para la modificación acrílica puede incluir aquellos libres de halógeno, por ejemplo, alquiléster C1~C21 de ácido (met)acrílico tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo y similares;
- 10 hidroxialquiléster C1~C21 de ácido (met)acrílico tal como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y similares; otros monómeros acrílicos tal como ácido (met)acrílico, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, y similares y adicionalmente estireno, y similares, y pueden usarse solos o en combinación.

Poliol acrílico

- 15 Si el % de OH de la resina de polioliol acrílico es menor que 2,0%, las propiedades químicas y físicas pueden deteriorarse, y si es mayor que 4,5%, la adhesión puede deteriorarse rápidamente, y por tanto, el polioliol acrílico puede tener preferiblemente % de OH de 2,0%~4,5%, particularmente 3,0~4,0% para preparar una composición de recubrimiento con buenas propiedades. El contenido del polioliol acrílico en la composición puede ser preferiblemente 5~40 partes en peso en base a 100 partes en peso del contenido total de sólido, y si el contenido acrílico se
- 20 disminuye, las propiedades químicas pueden deteriorarse y si se aumenta, las propiedades pueden aumentarse pero la adhesión puede deteriorarse. Particularmente, el polioliol acrílico puede maximizar las propiedades físicas y químicas de la composición final en el contenido máximo para mantener la buena adhesión a un sustrato.

- La resina de polioliol acrílico no está específicamente limitada, y los ejemplos pueden incluir una resina acuosa o dispersable en agua que tiene de promedio al menos dos grupos hidroxilo en una molécula, tal como resina acrílica, resina epoxi modificada con acrílico, un cuerpo injertado de la misma, y similares.
- 25

Emulsión acrílica

- El contenido de la emulsión acrílica puede ser preferiblemente 5~40 partes en peso, en base a 100 partes en peso del contenido total en sólidos, y de forma similar al polioliol acrílico, si el contenido disminuye, las propiedades físicas y químicas de la composición pueden deteriorarse, y mientras el contenido aumenta, la adhesión puede deteriorarse pero el grado de deterioro es menor que el polioliol acrílico, y por tanto, las propiedades de composición óptimas pueden asegurarse controlando la relación del polioliol acrílico y la emulsión acrílica.
- 30

- La emulsión acrílica no está limitada específicamente, y la emulsión de resina acrílica puede obtenerse mediante polimerización por emulsión de polimerización de resina acrílica. La emulsión de resina acrílica puede ser una emulsión de una forma de partícula en multicapa obtenida por polimerización de emulsión multietapa de una mezcla de monómero en presencia de agua y un emulsionante.
- 35

- La emulsión acrílica puede copolimerizarse usando varios monómeros acrílicos. Por ejemplo, una emulsión acrílica puede obtenerse polimerizando uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en monómeros basados en acrílico y metacrílico que tienen un grupo alifático, monómeros basados en estireno, monómeros basados en acrílico o metacrílico que tienen un grupo ácido, monómeros basados en acrílico o metacrílico que tienen un grupo hidroxilo, y monómeros que contienen amina terciaria, junto con un iniciador de reacción y un emulsionante reactivo. Los monómeros basados en estireno son preferibles porque pueden mejorar la dureza del recubrimiento, proporcionar brillo y reducir costes.
- 40

Disolvente

- Como el disolvente, se usa agua, o un disolvente compatible con agua, por ejemplo, puede mezclarse un disolvente basado en alcohol.
- 45

Agente de curado

- La composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento según una realización de la invención puede comprender además un agente de curado. El agente de curado puede incluirse durante la preparación de la composición, o puede mezclarse con la composición antes de la operación de recubrimiento. El agente de curado puede incluir aquellos capaces de reacción de curado con al menos uno de la resina de poliolefina libre de halógenos, polioliol acrílico y emulsión acrílica (basada en estireno), explicados anteriormente. Específicamente, puede incluir diisocianato de hexametileno, diisocianato de 4,4-diciclohexilmetano, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,4-ciclohexano, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4-metoxi-1,3-fenileno, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, diisocianato de 2,4-dimetil-1,3-fenileno, difeniléter de 4,4-diisocianato, dibencilo de 4,4-diisocianato, diisocianato de metileno-bis(diisocianato de 4-fenilo)-1,3-fenileno, y una combinación de los
- 50
- 55

5 mismos. El agente de curado puede usarse preferiblemente en el contenido de manera que la relación molar de OH:NCO pueda convertirse en 1:1~1:2.

La composición de recubrimiento acuoso puede, si es necesario, comprender adicionalmente pigmentos y aditivos conocidos habitualmente. El pigmento o aditivos se conocen bien en la técnica y se prescinden de las explicaciones. Los aditivos pueden incluir tensioactivos, un agente antiespumante, un espesante, un estabilizador, y similares, pero no estar limitados a ellos. La composición de recubrimiento acuoso puede comprender además 2~10 partes en peso del pigmento y 0,5~10 partes en peso de los aditivos, en base a 100 partes en peso del contenido total de sólido de la composición.

La presente invención también proporciona un producto de película de recubrimiento formado recubriendo la composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento explicada anteriormente en un sustrato basado en poliolefina. El producto de película de recubrimiento puede estar en los accesorios interiores de un automóvil.

Como la composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento explicada anteriormente puede proporcionar la adhesión y las propiedades físicas y químicas deseadas sin una capa de imprimación, la composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento puede recubrirse directamente en un sustrato basado en poliolefina para formar un excelente producto de película de recubrimiento. El sustrato basado en poliolefina puede ser elastómero termoplástico olefínico (TPO) o polipropileno (PP).

De aquí en adelante, la presente invención se explicará con referencia a los ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos son solo para ilustrar la invención, y el alcance de la invención no está limitado a ellos.

Ejemplo de preparación de una composición al agua libre de halógenos

Ejemplo de preparación 1

40 partes en peso de resina de poliolefina libre de halógenos de AUROREN AE301 disperso en agua (fabricante: Nippon Paper Chemicals, 30% de compuestos no volátiles, peso molecular promedio en peso 80.000~100.000), 10 partes en peso de polidispersión acrílica XP-2470 (fabricante: Bayer, 45% de compuestos no volátiles, % de OH 3,9), 10 partes en peso de un disolvente basado en alcohol, 5 partes en peso de un colorante orgánico que contiene 30% de pigmento, 25 partes en peso de agua y 10 partes en peso de otros aditivos se usaron para preparar una composición de recubrimiento mediante un método de preparación habitual de composición de recubrimiento al agua.

Ejemplo de preparación 2

40 partes en peso de resina de poliolefina libre de halógenos de TRAPYLEN 9600W disperso en agua (fabricante: Tramaco, compuestos no volátiles 30%), 9 partes en peso de polidispersión acrílica XP-2470 (fabricante: Bayer, componentes no volátiles 45%, % de OH 3,9), 10 partes en peso de un disolvente basado en alcohol, 5 partes en peso de un colorante orgánico que contiene 30% de pigmento, 25 partes en peso de agua, y 10 partes en peso de otros aditivos se usaron para preparar una composición de recubrimiento mediante un método habitual de preparación de composición de recubrimiento al agua.

Ejemplo de preparación 3

40 partes en peso de resina de poliolefina libre de halógenos de AUROREN AE301 disperso en agua (fabricante: Nippon Paper Chemicals, componentes no volátiles 30%, peso molecular promedio en peso 80.000~100.000), 10 partes en peso de emulsión acrílica tipo estireno AS 26090 VP (fabricante: ALBERDINGK, componentes no volátiles 48%, MFFT 80°C), 10 partes en peso de un disolvente basado en alcohol, 5 partes en peso de un colorante orgánico que contiene 30% de pigmento, 25 partes en peso de agua, y 11 partes en peso de otros aditivos se usaron para preparar una composición de recubrimiento mediante un método habitual de preparación de composición de recubrimiento al agua.

Ejemplo de preparación 4

40 partes en peso de resina de poliolefina libre de halógenos de AUROREN AE301 disperso en agua (fabricante: Nippon Paper Chemicals, componentes no volátiles 30%, peso molecular promedio en peso 80.000~100.000), 5 partes en peso de polidispersión acrílica XP-2470 (fabricante: Bayer, componentes no volátiles 45%, % de OH 3,9), 5 partes en peso de emulsión acrílica tipo estireno AS 26090 VP (fabricante: ALBERDINGK, componentes no volátiles 48%, MFFT 80°C), 10 partes en peso de un disolvente basado en alcohol, 5 partes en peso de un colorante orgánico que contiene 30% de pigmento, 25 partes en peso de agua, y 11 partes en peso de otros aditivos se usaron para preparar una composición de recubrimiento mediante un método de preparación habitual de composición de recubrimiento al agua.

Ejemplo de preparación comparativa 1

40 partes en peso de resina de poliolefina de SUPERCHLONE S-4269 disperso en agua (fabricante: Nippon Paper Chemicals, componentes no volátiles 30%, peso molecular promedio en peso 80.000~110.000), 10 partes en peso de polidispersión acrílica XP-2470 (fabricante: Bayer, componentes no volátiles 45%, % de OH 3,9), 10 partes en peso de un disolvente basado en alcohol, 5 partes en peso de un colorante orgánico que contiene 30% de pigmento, 25 partes en peso de agua, y 10 partes en peso de otros aditivos se usaron para preparar una composición de recubrimiento mediante un método de preparación habitual de composición de recubrimiento al agua.

Ejemplo de preparación comparativa 2

40 partes en peso de resina de poliolefina de SUPERCHLONE S-4269 disperso en agua (fabricante: Nippon Paper Chemicals, componentes no volátiles 30%, peso molecular promedio en peso 80.000~110.000), 5 partes en peso de polidispersión acrílica XP-2470 (fabricante: Bayer, componentes no volátiles 45%, % de OH 3,9), 5 partes en peso de emulsión acrílica tipo estireno AS 26090 VP (fabricante: ALBERDINGK, componentes no volátiles 48%, MFFT 80°C), 10 partes en peso de un disolvente basado en alcohol, 5 partes en peso de un colorante orgánico que contiene 30% de pigmento, 25 partes en peso de agua, y 11 partes en peso de otros aditivos se usaron para preparar una composición de recubrimiento mediante un método de preparación habitual de composición de recubrimiento al agua.

Ejemplo 1

Un imprimador Primer Aqua-300 al agua tipo halógeno (disponible de SSCP Co. Ltd.) se recubrió respectivamente en HT260 con base de PP (fabricante: Hyundai EP) y Multibase 4101 con base de TPO (fabricante: Multibase) a una película de recubrimiento seca de espesor de 8~12 μm , y después, se secó a 80°C durante 10 minutos. Una composición de recubrimiento al agua tipo dos líquidos de Resoaqua-Deco núm. 100 negro (disponible de SSCP Co. Ltd.) se mezcló con un agente de curado de manera que la relación molar de OH:NCO se vuelve 1:1,5, y después, la mezcla se recubrió en el sustrato seco a un espesor de película de recubrimiento seca de 25~30 μm , se secó a 80°C durante 30 minutos, y se dejó reposar durante 3 días, y después, se realizó un ensayo.

Ejemplo 2

La composición de recubrimiento del Ejemplo de preparación comparativa 1 se mezcló con un agente de curado de isocianato de manera que la relación molar de OH:NCO se vuelve 1:1,5, y la mezcla se recubrió respectivamente en HT260 con base de PP (fabricante: Hyundai EP) y Multibase 4101 con base de TPO (fabricante: Multibase) a una película de recubrimiento seco de espesor de 25~30 μm , se secó a 80°C durante 30 minutos, y se dejó reposar durante 3 días, y después, se realizó un ensayo.

Ejemplo 3

La composición de recubrimiento del Ejemplo de preparación comparativo 2 se mezcló con un agente de curado de isocianato de manera que la relación molar de OH:NCO se vuelve 1:1,5, y la mezcla se recubrió respectivamente en HT260 con base de PP (fabricante: Hyundai EP) y Multibase 4101 con base de TPO (fabricante: Multibase) a una película de recubrimiento seco de espesor de 25-30 μm , se secó a 80°C durante 30 minutos, y se dejó reposar durante 3 días, y después, se realizó un ensayo.

Ejemplo 4

La composición de recubrimiento del Ejemplo de preparación 1 se mezcló con un agente de curado de isocianato de manera que la relación molar de OH:NCO se vuelve 1:1,5, y la mezcla se recubrió respectivamente en HT260 con base de PP (fabricante: Hyundai EP) y Multibase 4101 con base de TPO (fabricante: Multibase) a una película de recubrimiento seco de espesor de 25-30 μm , se secó a 80°C durante 30 minutos, y se dejó reposar durante 3 días, y después, se realizó un ensayo.

Ejemplo 5

La composición de recubrimiento del Ejemplo de preparación 2 se mezcló con un agente de curado de isocianato de manera que la relación molar de OH:NCO se vuelve 1:1,5, y la mezcla se recubrió respectivamente en HT260 con base de PP (fabricante: Hyundai EP) y Multibase 4101 con base de TPO (fabricante: Multibase) a una película de recubrimiento seco de espesor de 25-30 μm , se secó a 80°C durante 30 minutos, y se dejó reposar durante 3 días, y después, se realizó un ensayo.

Ejemplo 6

La composición de recubrimiento del Ejemplo de preparación 3 se mezcló con un agente de curado de isocianato de manera que la relación molar de OH:NCO se vuelve 1:1,5, y la mezcla se recubrió respectivamente en HT260 con base de PP (fabricante: Hyundai EP) y Multibase 4101 con base de TPO (fabricante: Multibase) a una película de recubrimiento seco de espesor de 25-30 μm , se secó a 80°C durante 30 minutos, y se dejó reposar durante 3 días, y después, se realizó un ensayo.

Ejemplo 7

ES 2 587 275 T3

- La composición de recubrimiento del Ejemplo de preparación 4 se mezcló con un agente de curado de isocianato de manera que la relación molar de OH:NCO se vuelve 1:1,5, y la mezcla se recubrió respectivamente en HT260 con base de PP (fabricante: Hyundai EP) y Multibase 4101 con base de TPO (fabricante: Multibase) a una película de recubrimiento seco de espesor de 25-30 μm , se secó a 80°C durante 30 minutos, y se dejó reposar durante 3 días, y después se realizó un ensayo.
- 5 Ejemplo experimental: Medida de propiedades físicas/químicas
- Ejemplo experimental 1: Evaluación de adhesión inicial según la norma ASTM D3359-87
- Las adhesiones de los productos de película de recubrimiento de los Ejemplos 1 a 10 se confirmaron según un sustrato.
- 10 Para el ensayo de adhesión, se imprimió un patrón de estría fina y se confirmó en el lado recubierto.
- Para la comparación, se hicieron 100 cortes cruzados de 1 mm x 1 mm, y el ensayo de adhesión se realizó 5 veces con una cinta 3M.
- Ejemplo experimental 2: Resistencia al ácido
- (1) Ensayo de caída
- 15 Se dejaron caer 0,2 cm² (ml) de ácido sulfúrico al 0,5% y ácido clorhídrico 0,1N en la superficie de la película de recubrimiento, y la película de recubrimiento se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas, se lavó con agua, se eliminó la humedad superficial por soplado de aire, y después, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 1 hora. El estado superficial de la película de recubrimiento se examinó, y se realizó inmediatamente un ensayo de adhesión según las secciones 5, 7.
- 20 (2) Ensayo de inmersión
- La muestra se sumergió en ácido sulfúrico al 5% controlado a 30±2°C durante 3 horas, y después, el estado superficial de la película de recubrimiento se examinó. Sin embargo, este ensayo se aplicó solo al sólido tipo mono líquido y metálico tipo mono líquido (incluyendo perla) + composición de recubrimiento acrílico tipo mono líquido.
- Ejemplo experimental 3: Resistencia a la humedad
- 25 Se evaluaron las resistencias a la humedad de los productos de película de recubrimiento de los Ejemplos 1 a 10.
- Se confirmaron la no decoloración y espumado, y la adhesión usando un termohigrostat a 50±2°C, humedad HR 98±2% (240 Hr).
- Ejemplo experimental 4: Resistencia a la crema solar
- 30 En un plato acrílico (50 mm x 50 mm), se superpusieron y se pusieron 2 trozos de telas de algodón blancas del mismo tamaño, y después, 0,25 g de la crema solar prescrita en la Tabla 12 se recubrió en todo el lado. La parte recubierta con crema solar se puso en un producto de ensayo, y el plato acrílico se presionó para adherirse.
- Se dejó reposar en un termostato de 80±2°C durante 1 hora, y después, se quitó para eliminar las telas de algodón blancas y el plato acrílico.
- 35 Después, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 10~15 minutos, y después, se lavó con un detergente neutro y se secó.
- El estado superficial de la película de recubrimiento se examinó, e inmediatamente, se realizaron el ensayo de adhesión de las secciones 5, 7 y el ensayo de arañazo de las secciones 5,6 bajo las condiciones de la Tabla 1 y la Tabla 2.
- Ejemplo experimental 5: Ensayo del ciclo de calentamiento y enfriamiento
- 40 Se confirmaron la adhesión, no decoloración y espumado usando un dispositivo de calentamiento y enfriamiento con 3 ciclos de 80±2°C x 3h → temperatura ambiente 1 h → 40°C x 3h → temperatura ambiente 1h → 50±2°C, HR de 95% x 7~15 h → temperatura ambiente 1h.
- Ejemplo experimental 6: Resistencia al calor
- Se confirmaron la no decoloración y espumado, y la adhesión usando un horno a 80±2°C (300 h).
- 45 Ejemplo experimental 7: Resistencia al álcali

Se dejaron caer 0,2 ml de hidróxido sódico 0,1N en la superficie de la película de recubrimiento, y la película de recubrimiento se dejó reposar a una temperatura de 20±2°C, humedad de 65±5% durante 24 horas, y después, se quitó, se lavó con agua, se eliminó la humedad superficial por soplado de aire, y después, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 1 hora. Después, se examinó el cambio de apariencia de la película de recubrimiento.

- 5 De los resultados de los Ejemplos experimentales 1~7, los resultados de recubrimiento en Multibase 4101 con base de TPO se resumen en la siguiente Tabla 1 (defectuoso: X, insuficiente: △, excelente: ○, muy excelente: ◎)

Tabla 1

| | Ejemplo experimental 1 | Ejemplo experimental 2 | Ejemplo experimental 3 | Ejemplo experimental 4 | Ejemplo experimental 5 | Ejemplo experimental 6 | Ejemplo experimental 7 |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Ejemplo 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| Ejemplo 2 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| Ejemplo 3 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| Ejemplo 4 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| Ejemplo 5 | ○ | △ | △ | △ | △ | ○ | ○ |
| Ejemplo 6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Ejemplo 7 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |

- 10 De los resultados de los Ejemplos experimentales 1~7, los resultados de recubrimiento en HT260 con base de PP se resumen en la siguiente Tabla 2 (defectuoso: X, insuficiente: △, excelente: ○, muy excelente: ◎)

Tabla 2

| | Ejemplo experimental 1 | Ejemplo experimental 2 | Ejemplo experimental 3 | Ejemplo experimental 4 | Ejemplo experimental 5 | Ejemplo experimental 6 | Ejemplo experimental 7 |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Ejemplo 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| Ejemplo 2 | ○ | △ | △ | △ | △ | ○ | ○ |
| Ejemplo 3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Ejemplo 4 | ○ | △ | △ | △ | △ | ○ | ○ |
| Ejemplo 5 | △ | △ | △ | △ | △ | △ | ○ |
| Ejemplo 6 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ |
| Ejemplo 7 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

- 15 En referencia a los resultados anteriores, cuando se aplicó la composición de recubrimiento al agua libre de halógenos, las propiedades físicas/químicas se diferenciaron según la clase y contenidos de los ingredientes, y particularmente, si se mezclaron poliol acrílico y emulsión acrílica con resina de poliolefina libre de halógenos, aunque sin alcanzar las propiedades de la película de recubrimiento doble existente, se mostraron generalmente excelentes propiedades. A saber, puede verse que en el sustrato formado por película de recubrimiento sencillo, la propiedad de tipo libre de halógenos fue similar a la de tipo halógeno, y particularmente, en TPO, se mostró similar propiedad a la película de recubrimiento doble.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento que comprende resina de poliolefina libre de halógenos, poliol acrílico, emulsión acrílica, un agente de curado y un disolvente.
- 5 2. Una composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento según la reivindicación 1, que comprende 25~65 partes en peso de resina de poliolefina libre de halógenos, 5~40 partes en peso de poliol acrílico, y 5~40 partes en peso de emulsión acrílica, en base a 100 partes en peso de contenido total de sólidos.
3. La composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento según la reivindicación 2, comprende además 2~20 partes en peso de un pigmento, en base a 100 partes en peso de contenido total de sólidos.
- 10 4. La composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento según la reivindicación 1, en donde la resina de poliolefina libre de halógenos es poliolefina modificada con acrílico que tiene un peso molecular promedio en peso de 80.000~150.000.
5. La composición de recubrimiento al agua tipo película mono recubrimiento según la reivindicación 1, en donde el poliol acrílico tiene el % de OH de 2,0~4,5% y la emulsión acrílica es una emulsión acrílica con base de estireno.
- 15 6. Un producto de película de recubrimiento obtenido recubriendo la composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en un sustrato con base de poliolefina.
7. El producto de película de recubrimiento según la reivindicación 6, en donde la composición de recubrimiento al agua tipo película de mono recubrimiento está recubierto sin tratar el sustrato con base de poliolefina con un imprimador.
- 20 8. El producto de película de recubrimiento según la reivindicación 6, en donde el sustrato con base de poliolefina es elastómero termoplástico olefinico (TPO) o polipropileno (PP).