

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 003**

51 Int. Cl.:

C09D 4/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2016 PCT/US2016/039393**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17003879**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2016 E 16734851 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3313943**

54 Título: **Revestimientos para sustratos de plástico**

30 Prioridad:

29.06.2015 US 201514753126

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

30.06.2020

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**WANG, WEI;
ZHOU, HONGYING;
OLSON, KURT G.;
MARTZ, JOHNATHAN T.;
JANOSKI, SR., RICHARD A.;
HUMBERT, LEIGH ANN;
FENN, DAVID R. y
ZIEGLER, TERRI L.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 770 003 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

Revestimientos para sustratos de plástico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento que tienen adhesión a sustratos poliméricos.

10 **Antecedentes de la invención**

10 Se usan polímeros en una amplia gama de artículos moldeados para su uso en los mercados de automoción, industrial y electrodomésticos, entre otros. Los vehículos, por ejemplo, incluyen muchas piezas interiores y exteriores y uniones que están formadas por polímeros, tales como carcasas para espejos, guardabarros, cubiertas de
15 parachoques, alerones, tableros, molduras interiores y similares. Generalmente, dichos artículos se preparan por medio de moldeado de un artículo a partir de una poliolefina u otra resina y aplicación al artículo moldeado de una o más capas de revestimiento formadoras de película para proteger y/o colorear el artículo. Una de las dificultades asociadas al uso de sustratos poliméricos es que puede suceder que las composiciones típicas formadoras de película usadas para los revestimientos protectores y/o decorativos no experimenten adherencia. En los artículos de restauración moldeados formados por polímeros, por ejemplo, la adición de una capa promotora de adhesión puede
20 hacer que el proceso de restauración resulte complejo, tedioso y costoso. Por tanto, se demandan revestimientos y métodos para reducir este tiempo y la complejidad.

Sumario de la invención

25 La presente invención de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 incluye una composición de revestimiento que comprende un aglutinante resinoso preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende: (a) un primer componente; (b) un segundo componente; y (c) un tercer componente que comprende un copolímero de bloques que tiene (i) un primer bloque que comprende unidades que tienen grupos funcionales reactivos con al menos uno de los componentes primero y segundo y (ii) un segundo bloque que comprende unidades que tienen grupos
30 funcionales que favorecen la adhesión a un sustrato polimérico, con la condición de que el primer componente, el segundo componente, y el copolímero de bloques difieran uno de otro, en el que el primer componente comprende un polioliol y el segundo componente comprende un isocianato, y el primer bloque copolimérico comprende unidades que tienen grupos funcionales reactivos con el isocianato, y en el que el segundo bloque comprende unidades de (met)acrilato de isobornilo. También se incluye en la presente invención de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 5 un método de tratamiento de un sustrato plástico que comprende (1) limpiar al menos una parte de un sustrato plástico y (2) aplicar la composición de revestimiento anteriormente mencionada directamente sobre la parte limpia, en el que la etapa (2) sigue directamente a la etapa (1) sin etapas entre medias.

40 La invención de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, se refiere a un sustrato de plástico que comprende un revestimiento depositado a partir de la composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, y al uso de una composición de revestimiento en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 para mejorar la adhesión de las capas de revestimiento aplicadas al sustrato de plástico.

Descripción de la invención

45 Para los fines de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede suponer diferentes variaciones alternativas y secuencias de etapas, salvo cuando se especifique expresamente otra cosa. También debe entenderse que las composiciones específicas y los métodos descritos en la siguiente memoria descriptiva son simplemente realizaciones de la invención a modo de ejemplo. Además, a diferencia de cualesquiera otros ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de
50 ingredientes usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se han de obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

60 A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente determinados errores que son necesariamente el resultado de la desviación típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo

65 También, se debe entender que cualquier intervalo numérico citado de nuevo en el presente documento está destinado a incluir todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de

10, es decir, que tenga un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10

La presente invención se refiere generalmente a composiciones de revestimiento que tienen adhesión a sustratos poliméricos. Las frases tales como "que tiene adhesión", "favorece la adhesión" o "promotor de adhesión" o similares, en referencia a una composición, se refieren a una características de esta composición que reduce, si no evita, el deslaminado de una composición formadora de película a partir de un sustrato. Generalmente, las presentes composiciones de revestimiento comprenden un copolímero de bloques como promotor de adhesión, en el que uno de los bloques del copolímero comprende unidades que tienen grupos funcionales que favorecen la adhesión a un sustrato polimérico. Los métodos de tratamiento y/o revestimiento de sustratos poliméricos que usan estas composiciones de revestimiento también se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

Aunque se hace referencia a un copolímero de bloques, el copolímero de bloques puede tener cualquier número de bloques y cualquier número de unidades monoméricas. Por ejemplo, el copolímero puede ser un copolímero de dibloque o un copolímero de tribloque. Los copolímeros de bloques descritos en la presente memoria se describen en referencia a bloques [A], [B], [C] y similares, que presentan cada uno de ellos al menos 10 unidades monoméricas, donde cada uno de los bloques [A], [B] y [C] son diferentes unos de otros. Por ejemplo, un copolímero de dibloque de acuerdo con la presente invención puede referenciarse como [A]-b-[B], en la que los símbolos [A] y [B] se refieren a dos bloques distintos del copolímero y el símbolo "b" indica la estructura de bloques del bloque [A] y el bloque [B]. Similarmente, el copolímero de tribloque de acuerdo con la presente invención se puede referenciar como [A]-b-[B]-b-[C] o [A]-b-[C]-b-[B], donde los símbolos [A], [B] y [C] se refieren a tres bloques distintos y el símbolo "b" indica la estructura de bloques de los bloques [A], [B] y [C].

Una composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención puede comprender un aglutinante resinoso preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende: (a) un primer componente; (b) un segundo componente; y (c) un tercer componente que comprende un copolímero de bloques que tiene (i) un primer bloque que comprende unidades que tienen grupos funcionales reactivos con el primer y/o segundo componentes y (ii) un segundo bloque que comprende unidades que tienen grupos funcionales que favorecen la adhesión a un sustrato polimérico, con la condición de que el primer componente, el segundo componente, y el copolímero de bloques difieran uno de otro, en el que el primer componente comprende un polioliol y el segundo componente comprende un isocianato, y el primer bloque copolimérico comprende unidades que tienen grupos funcionales reactivos con el isocianato, y en el que el segundo bloque comprende unidades de (met)acrilato de isobornilo. Se apreciará, por tanto, que el copolímero de bloques reacciona con el primer y/o segundo componente. El copolímero de bloques puede comprender hasta un 50 por ciento en peso (% en peso) del peso total del primer, segundo y tercer componentes, tal como hasta un 20 % en peso, o hasta un 30 % en peso, o hasta un 40 % en peso.

Al menos uno de los bloques del copolímero de bloques comprende unidades monoméricas que favorecen la adhesión a un sustrato polimérico. El otro bloque o bloques del copolímero de bloques puede estar seleccionado para una reacción apropiada con el primero y/o segundo componentes para producir un aglutinante resinoso y/o para proporcionar las propiedades deseadas al aglutinante resinoso y/o una composición de revestimiento producida a partir del mismo.

El primer componente (a) y el segundo componente (b) pueden ser componentes de una composición de revestimiento que se produce a partir de dos componentes que reaccionan cuando se ponen en contacto uno con el otro, ya sea en condiciones ambientales o a temperatura elevada, y comprenden un polioliol y un isocianato de una composición de revestimiento de poliuretano. Se debería apreciar que la presente invención no se limita a esta química específica de revestimiento de dos componentes. Otras funcionalidades reactivas también se encuentran dentro del alcance de la invención; por ejemplo, el primer componente puede incluir una poliamina o un políácido, y el segundo componente puede incluir una especie reactiva con la funcionalidad del primer componente, tal como una epoxi, melamina, anhídrido alcoxisilano y similares.

La composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención se puede preparar a partir de una mezcla de reacción del primer, segundo y tercer componentes, en la que el primer y segundo componentes reaccionan uno con el otro y el primer y/o segundo componentes reaccionan con el primer bloque del copolímero de bloques para formar un aglutinante resinoso. Como tal, el tercer componente que comprende el copolímero de bloques se puede preparar como pre-polímero y posteriormente el primer, segundo y tercer componentes se hacen reaccionar a continuación de forma conjunta. Por ejemplo, cuando el primer componente y el tercer componente (el copolímero de bloques) incluyen cada uno de ellos grupos funcionales reactivos con otros grupos funcionales sobre el segundo componente, se debería comprender que el segundo componente reacciona con los componentes tanto primero como tercero. A modo de ejemplo no limitante más particular, el primer componente comprende un polioliol, el segundo componente comprende un poliisocianato, y el tercer componente incluye grupos funcionales hidroxilo (reactivos con el poliisocianato) así como también grupos funcionales que favorecen la adhesión a un sustrato polimérico. Tras la reacción de los tres componentes de manera conjunta, el aglutinante resinoso resultante (un poliuretano) exhibe una adhesión mejorada a un sustrato polimérico, en comparación con un aglutinante resinoso que no incluye el copolímero de bloques.

Un primer bloque (un bloque [A]) del copolímero de bloques se produce a partir de monómeros reactivos con grupos,

que es el isocianato, presentes en el segundo componente. En las reivindicaciones 1 a 3, el primer bloque del copolímero de bloques se puede producir a partir de monómeros con funcionalidad de hidroxilo que son reactivos con grupos presentes en el segundo componente, tal como grupos isocianato. Los monómeros con funcionalidad de hidroxilo del primer bloque del copolímero de bloques que son reactivos con los grupos isocianato del segundo componente incluyen ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con funcionalidad de hidroxilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo y acrilatos correspondientes, o un aducto de ácido (met)acrílico/neodecanoato de glicidilo. Además, otros monómeros que contienen hidroxilo apropiados que se pueden usar incluyen éter alílico de etilen glicol, éter alílico de propilen glicol, éter alílico de butilen glicol, éter alílico de dietilen glicol, éter alílico de ciclometilol propeno e hidroximetilnorborneno, alcohol alílico, alcohol alil metílico, alcohol propílico y alcoholes grasos insaturados. El primer bloque puede comprender ésteres alquílicos de ácido metacrílico con funcionalidad de hidroxilo. Alternativamente, el primer bloque del copolímero de bloques se puede producir a partir de monómeros con funcionalidad de amina que son reactivos con grupos presentes en el segundo componente, tal como grupos isocianato. Los monómeros con funcionalidad de amina apropiados del primer bloque del copolímero de bloques que son reactivos con los grupos isocianato del segundo componente incluyen poliaminas que tienen al menos dos grupos funcionales tales como di-, tri-, o poliaminas funcionales superiores, que pueden ser aromáticas y/o alifáticas.

Un segundo bloque (un bloque [B]) del copolímero de bloques incluye unidades de (met)acrilato de isobornilo que tienen grupos funcionales que favorecen la adhesión a un sustrato polimérico.

El copolímero de bloques de la presente invención puede además incluir un tercer bloque, un bloque [C], que puede estar compuesto por monómeros similares a los del bloque [A] o bloque [B] y/o incluir unidades de ácido (met)acrílico. Para los copolímeros de tribloque que tienen un bloque [C], los bloques pueden estar dispuestos según [A]-b-[B]-b-[C] o [A]-b-[C]-b-[B].

El copolímero de bloques (por ejemplo, dibloque o tribloque) se puede producir por medio de polimerización de radicales controlada de al menos un monómero etilénicamente insaturado por medio de un mecanismo de transferencia de cadena fragmentación-adición inversa (RAFT), polimerización de radicales por transferencia de átomos (ATRP) o una técnica de polimerización con mediación de nitróxido (NMP). Se comprende que el primer, segundo, y, si se usa, tercer bloques del copolímero de bloques se pueden producir en cualquier orden (secuencia) y que no de los bloques puede ser reactivo con el primer y/o segundo componente, mientras que el otro de los bloques tiene grupos funcionales que favorecen la adhesión a un sustrato polimérico.

Una composición de revestimiento también puede comprender el copolímero de bloques anteriormente descrito de la presente invención (dibloque o tribloque) como aditivo en una composición de revestimiento. Tal y como se emplea en la presente memoria, un "aditivo" es un componente de una composición que no se pretende que funcione como reaccionante. En este sentido, una composición de revestimiento puede comprender un polímero formador de película y el copolímero de bloques de la presente invención, en la que no se pretende que el copolímero de bloques reaccione con el polímero formador de película, lo cual significa que cierta reacción de mínimos entre el aditivo de copolímero de bloques y el polímero formador de película puede tener lugar o no. Un bloque del aditivo de copolímero de bloques incluye el segundo bloque (el bloque [B]) descrito anteriormente que tiene unidades con grupos funcionales que favorecen la adhesión a un sustrato polimérico tal como los descritos con anterioridad. Uno o más bloques del aditivo de copolímero de bloques puede incluir el primer bloque (el bloque [A]) y/o el tercer bloque (el bloque [C]) descrito con anterioridad.

Por "polímero formador de película" se hace referencia a un polímero que puede formar una película continua autoportante sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato tras retirada de cualesquiera diluyentes o vehículos presentes en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o temperatura elevada. La composición de revestimiento que incluye el copolímero de bloques como aditivo exhibe una adhesión mejorada a un sustrato polimérico, en comparación con una composición de revestimiento que no incluye el aditivo del copolímero de bloques.

El polímero formador de película puede ser un polímero termoplástico y/o termoestable y puede ser de base acuosa o basado en disolvente.

Tal y como se emplea en la presente memoria, el término "termoestable" se refiere a composiciones poliméricas que "sedimentan" de manera irreversible tras curado o reticulación, en las que las cadenas poliméricas de los componentes poliméricos se unen de manera conjunta por medio de enlaces covalentes. Esta propiedad normalmente se asocia a una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición a menudo inducida, por ejemplo, mediante calor o radiación. Las reacciones de curado o reticulación también se pueden llevar a cabo en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, la resina termoestable no se funde tras la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. Los polímeros formadores de película termoestables apropiados incluyen, por ejemplo, polímeros acrílicos, poli(polímeros vinílicos), fenólicos, poli(polímeros de éster), poli(polímeros de uretano), poli(polímeros de amida), poli(polímeros de éter), poli(polímeros de siloxano), sus copolímeros, y sus mezclas.

Tal y como se emplea en la presente memoria, el término "termoplástico" se refiere a composiciones poliméricas que

comprenden componentes poliméricos que no se unen mediante enlaces covalentes y, de este modo, pueden experimentar un flujo de líquido tras el calentamiento y son solubles en disolventes. Los polímeros formadores de película termoplásticos apropiados incluyen, aunque sin limitación, polímeros acrílicos, poliolefinas termoplásticas, tales como polietileno, polipropileno, poliamidas, tales como nailon, poliuretanos termoplásticos, poliésteres termoplásticos, polímeros de vinilo, policarbonatos, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno ("ABS"), caucho de terpolímero de etileno propileno y dieno ("EPDM"), copolímeros y mezclas cualquiera de los anteriores. En general estos polímeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos fabricados mediante cualquier método conocido para los expertos en la técnica. Dichos polímeros pueden estar incluidos en el disolvente o ser dispersables en agua, emulsionables, o de solubilidad en agua limitada.

El polímero formador de película puede ser una composición de imprimación y/o una composición de revestimiento de base. Por "composición de imprimación" (también denominada "sellante") se entiende una composición de revestimiento diseñada para adherirse a sustratos y funcionar como capa de unión entre el sustrato y una composición de revestimiento de suprayacente, tal como una composición de revestimiento de base. Por "composición de revestimiento de base" se entiende una composición de revestimiento que normalmente se aplica sobre una composición de imprimación y puede incluir componentes (tales como pigmentos y/o un material de escamas) que afecten al color y/o efectos visuales de la composición de revestimiento de base.

La composición de revestimiento que incluye el copolímero de bloques como aditivo puede además incluir un promotor de adhesión tal como un aditivo de poliolefina, donde el aditivo de poliolefina mejora la adhesión de la composición de revestimiento a un sustrato. El aditivo de poliolefina puede o no ser clorado. Las poliolefinas cloradas apropiadas (CPOs) son aquellas disponibles comercialmente en Nippon Paper Chemicals con las designaciones SUPERCHLON E-723, E-673, y/o E-503, y las poliolefinas no cloradas apropiadas están comercialmente disponibles en Eastman con el nombre comercial de ADVANTIS 510W y/o aquellas disponibles comercialmente en Nippon Paper Chemicals con los nombres comerciales de AUOREN AE 201 y/o AE-301.

El aditivo de copolímero de bloques y el aditivo promotor de adhesión, si se usa, se pueden proporcionar como adiciones por separado a la composición de revestimiento o de manera conjunta en forma de premezcla o como material de composite. Por "material de composite", se entiende que incluye una estructura en la que el copolímero de bloques de la presente invención encapsula, al menos parcialmente, el aditivo de promotor de adhesión.

Tal y como se emplea en la presente memoria, el término "encapsulado" hace referencia a una característica de partículas del aditivo promotor de adhesión que están parcialmente encerradas por (es decir, cubiertas por) el copolímero de bloques, en la medida suficiente, para separar físicamente las partículas del aditivo promotor de adhesión de cada una de las demás dentro de una dispersión, que puede ser de base acuosa o basado en disolvente, evitando de este modo la aglomeración del aditivo promotor de adhesión. Se aprecia que las dispersiones del material de composite de la presente invención pueden también incluir un aditivo promotor de adhesión que no esté encapsulado dentro del copolímero de bloques. En encapsulado, o en encapsulado al menos parcial, del aditivo promotor de adhesión en el copolímero de bloques de la presente invención se puede lograr mediante adición del aditivo promotor de adhesión en una solución de copolímero de bloques con disolvente(s) en el que puede suceder que el aditivo promotor de adhesión no se disuelva en la misma a temperatura ambiente.

La concentración del aditivo copolimérico de bloques en la composición de revestimiento de la presente invención puede ser de hasta un 40 % en peso o hasta un 30 % en peso o hasta un 20 % en peso. El copolímero de bloques tal y como se describe en la presente memoria se puede usar como aditivo en una concentración de al menos un 1 % en peso, o al menos un 2 % en peso, o al menos un 3 % en peso, o al menos un 4 % en peso, o al menos un 5 % en peso, o al menos un 10 % en peso, o al menos un 20 % en peso. El copolímero de bloques como se describe en la presente memoria se puede usar como aditivo en una concentración de un 1 a un 40 % en peso, o de un 5 a un 30 % en peso, basado en los sólidos totales en la composición de revestimiento.

La concentración del aditivo promotor de adhesión en la composición de revestimiento del presente copolímero de bloques de la invención puede ser como se ha descrito anteriormente como aditivo en una concentración de hasta un 10 % en peso, o hasta un 5 % en peso, o hasta un 1 % en peso. El aditivo promotor de adhesión se puede usar como aditivo en una concentración de al menos un 0,5 % en peso, o al menos un 1 % en peso, o al menos un 5 % en peso. El copolímero de bloques como se describe en la presente memoria se puede usar como aditivo en una concentración de un 0,5 a un 10 % en peso, o de un 1 a un 5 % en peso, basado en los sólidos totales en la composición de revestimiento.

La presente invención además va destinada al tratamiento de un sustrato polimérico que comprende aplicar a al menos una parte del sustrato una composición de revestimiento como se ha descrito con anterioridad. Sustratos particularmente apropiados para su uso con las composiciones de revestimiento de la presente invención incluye sustratos de plástico. Tal y como se emplea en la presente memoria, el término "plástico" incluye cualquier material no conductor sintético termoestable o termoplástico usado en moldeo por inyección o reacción, moldeo en láminas, u otros procesos similares por medio de los cuales se forman las piezas, tales como, por ejemplo, acrilonitrilo butadieno estireno ("ABS"), poliolefina termoplástica ("TPO"), policarbonato, elastómero termoplástico, poliéster termoestable, poliuretano, poliuretano termoplástico, compuesto moldeado en láminas, y poliéster reforzado con fibra

de vidrio, entre otros. Los ejemplos comunes de poliolefinas son polipropileno, polietileno, y polibutileno e incluyen la clase de poliolefina termoplástica. Generalmente, TPO se refiere a mezclas de polímero/carga que normalmente incluye cierta fracción de PP (polipropileno), PE (polietileno), BCPP (polipropileno de copolímero de bloques), caucho y una carga de refuerzo. Las cargas comunes incluyen, aunque no están restringidas a, talco, fibra de vidrio, fibra de carbono, volastonita y MOS (metal oxi sulfato). Los cauchos comunes incluyen EPR (caucho de etileno y propileno), EPDM (EP-caucho de dieno), EO (etileno-octeno), EB (etilbenceno) y SEBS (estireno-etileno-butadieno-estireno).

En el tratamiento de un sustrato polimérico, la composición de revestimiento de la presente invención que tiene el copolímero de bloques como reaccionante del aglutinante resinoso del mismo, resulta apropiada para su uso como composición de imprimación aplicada directamente a un sustrato polimérico y favorece la adhesión al mismo. Cuando está en uso, el primer, segundo y tercer componentes se mezclan juntos. Los reaccionante mezclados (que pueden incluir un aditivo promotor de adhesión no reactivo, tal como una poliolefina, por ejemplo, CPO) se depositan sobre el sustrato polimérico por medio de cualquier método convencional que incluye cepillado, inmersión, revestimiento de flujo, pulverización y se dejan curar en condiciones ambientales o a temperatura elevada, según sea necesario para el curado de la composición de revestimiento. El sustrato se puede pre-limpiar antes de la deposición de la composición de revestimiento. La etapa de limpieza se refiere a la retirada de materia extraña no deseada de la superficie, tal como manchas, suciedad, aceites de corte, ceras, aceites de dedo y polvo de lijadora, entre otros. El sustrato se puede limpiar por medio de, por ejemplo, separación mecánica de la materia no deseada del sustrato, disolución de la materia extraña no deseada, contacto del sustrato con un detergente, o una combinación de dos o más de estos métodos. Tal y como se emplea en la presente memoria, el término "detergente" se refiere a una sustancia que reduce la tensión superficial de agua, es decir, un agente tensioactivo, que se concentra en la interfaz aceite-agua, ejerce acción de emulsión, y contribuye a retirar contaminantes de la superficie. Los ejemplos de detergentes que se podrían usar en la práctica de la presente invención incluyen, sin limitación, los tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos descritos al principio, así como también jabones. Por ejemplo, el detergente puede incluir d-limoneno, un aceite extraído de corteza de cítrico. El detergente se puede proporcionar en una composición limpiadora, en la que el detergente puede, por ejemplo, comprender de un 0,01 a un 10,0 por ciento en peso, o de un 0,1 a un 0,5 por ciento en peso, o de un 0,1 a un 0,3 por ciento en peso de la composición limpiadora, basada en el peso total de la misma. La cantidad de detergente presente en la composición limpiadora puede variar entre cualquier combinación de los valores citados, incluidos los valores indicados.

La limpieza del sustrato puede incluir el contacto del sustrato con un objeto, tal como una almohadilla o una esponja, que tenga la composición limpiadora que comprende un detergente en contacto con o absorbido en la misma. La etapa de limpieza del sustrato puede incluir el contacto del sustrato con un material abrasivo que tenga una composición limpiadora que comprende un detergente presente en la misma. Los materiales abrasivos apropiados para su uso en los métodos y sistemas de la presente invención se encuentran comercialmente disponibles e incluyen, por ejemplo, Estropajos SCOTCH-BRITE™, disponibles comercialmente en 3M Company, St. Paul, Minnesota, y Esponjas y Estropajos BEAR-TEX®, disponibles comercialmente en Norton Abrasives.

Al contrario que la práctica convencional, la composición de revestimiento de la presente invención que tiene el copolímero de bloques como reaccionante del aglutinante resinoso en la misma se aplica directamente al sustrato limpio, sin ningún otro tratamiento del sustrato, diferente de la limpieza opcional del mismo. De esta manera, se evitan las etapas de pretratamiento convencionales de frotado del sustrato una o más veces con un disolvente y/o el tratamiento del sustrato con una composición que contiene CPO. De acuerdo con la presente invención, se puede tratar un sustrato polimérico por medio de limpieza de al menos una parte del sustrato y aplicación de la composición de la presente invención que tiene un copolímero de bloques como reaccionante del aglutinante resinoso en la misma, directamente sobre la parte limpia del sustrato.

La composición de revestimiento que incluye el copolímero de bloques como aditivo también resulta apropiada para su uso como composición de imprimación aplicada directamente a un sustrato (que puede o no pre-limpiarse) y favorecer la adhesión al mismo. Un sustrato polimérico se puede tratar en primer lugar mediante limpieza de al menos una parte del sustrato polimérico como se ha descrito con anterioridad. Directamente a continuación, se trata la parte limpia con un promotor de adhesión, tal como una poliolefina (por ejemplo, CPO), que se seca, tal como mediante evaporación instantánea. La composición de revestimiento que incluye el copolímero de bloques como aditivo se aplica directamente sobre la parte tratada del sustrato. La etapa de tratamiento y la etapa de aplicación directa siguen a la etapa de limpieza sin etapas entre las etapas de limpieza y tratamiento o entre las etapas de tratamiento y aplicación. Alternativamente, la composición de revestimiento que incluye el copolímero de bloques como aditivo y que además comprende un aditivo promotor de adhesión, tal como una poliolefina (por ejemplo, CPO), se puede aplicar directamente a un sustrato polimérico limpio o un sustrato polimérico no tratado. Por "no tratado", se entiende que el sustrato no se ha sometido a pre-limpieza con un detergente, disolvente o CPO o similar. De esta manera, las etapas convencionales de frotados CPO múltiples se pueden evitar.

En otro aspecto de la invención, el copolímero de bloques se puede incluir como promotor de adhesión. Por ejemplo, el sustrato polimérico se puede tratar en primer lugar mediante limpieza de al menos una parte del sustrato polimérico como se ha descrito con anterioridad. Directamente a continuación, la parte limpia se trata con un promotor de adhesión que comprende un copolímero de bloques solo o en combinación con un material tal como

una poliolefina (por ejemplo, CPO), que se seca. La composición de revestimiento aplicada sobre el mismo puede o incluir el copolímero de bloques como aditivo (no reactivo) o como componente reactivo de la composición de revestimiento.

5 Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden usar como composición de imprimación y/o como composición de revestimiento de base en un sistema de revestimiento de multicapa. Como tal, las composiciones de revestimiento adicionales se pueden aplicar a las composiciones de revestimiento de la presente invención. Los ejemplos de dichas composiciones de revestimiento adicionales incluyen sistemas de revestimiento decorativo y/o protector, tales como composiciones de revestimiento de base y/o composiciones de revestimiento transparente y/o composiciones de revestimiento coloreado, como se describe a continuación.

15 Los sistemas de revestimiento protector y/o decorativo que se pueden usar en la presente invención incluyen, por ejemplo, los sistemas de revestimiento protector y/o decorativo que se usan convencionalmente en aplicaciones de revestimiento para restauración de automóviles y aplicaciones OEM de automóviles, entre otras. Los ejemplos de sistemas de revestimiento protector y/o decorativo apropiado incluyen sistemas de revestimiento de capa individual, tales como sistemas de revestimiento de brillo directo pigmentado y sistemas de multicapa, tales como sistemas que incluyen una capa de revestimiento de base pigmentada y una capa de revestimiento superior transparente. Una o más capas del sistema de revestimiento protector y/o decorativo se pueden depositar a partir de una composición de revestimiento que incluye una composición polimérica que incluye, sin limitación, copolímeros acrílicos que contienen ácido carboxílico o hidroxilo, poli(polímeros de éster) que contienen ácido carboxílico o hidroxilo y oligómeros, poli(polímeros de uretano) que contienen hidroxilo o isocianato y/o poliureas que contienen isocianato o amina. La una o más capas del sistema de revestimiento protector y/o decorativo se pueden depositar a partir de una composición de revestimiento que incluye uno o más de otros ingredientes aditivos, incluyendo los que se conocen bien en la técnica de formulación de revestimientos superficiales, tales como colorantes, pigmentos, tensoactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, cargas, agentes anti-formación de gases, co-disolventes orgánicos, catalizadores y otras sustancias auxiliares habituales.

30 Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden usar en la restauración de artículos de plástico. Tal y como se emplea en la presente memoria, el término "restauración" se refiere al acto de restaurar o reparar la superficie o acabado de un artículo o, en el caso de las reparaciones de automóvil, por ejemplo, la preparación de la superficie o acabado de un artículo de sustitución no revestido junto con dicha reparación.

35 Los siguientes ejemplos ilustran la invención no se deben considerar como limitantes de la invención a lo detallado. Todas las partes y los porcentajes en los ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son en peso, a menos que se indique de otro modo.

Ejemplos

Métodos de Ensayo

40 Los revestimientos producidos en los Ejemplos de la presente memoria se sometieron a ensayo en cuanto a adhesión en un ensayo de adhesión cuadrículado y/o un ensayo de adhesión por chorro.

45 El ensayo de adhesión cuadrículado se llevó a cabo usando una matriz para cortar al menos 11 líneas paralelas de 2 mm de separación que se colocan sobre las capas de revestimiento curado aplicado. Con la cuchilla retráctil perpendicular a la superficie del panel, se cortaron 11 líneas paralelas a través de la superficie del sustrato usando una matriz de 2 mm de separación. La matriz se recolocó para formar cortes adicionales a 90 grados con respecto al primer conjunto y se cortó como se ha descrito anteriormente para crear una rejilla de 100 cuadrados. Se cepilló ligeramente la película con un cepillo suave o tejido para retirar cualesquiera escamas despegadas o tiras de revestimiento. Se colocó una pieza de 75 mm de largo (3 pulgadas) de cinta (3M#898 o equivalente) sobre las líneas trazadas en la misma dirección que un conjunto de líneas. Se suavizó la cinta firmemente sobre el sustrato con una goma o lado trasero de un mango de cuchilla. Posteriormente se sacó la cinta en un movimiento continuo, y rápido al tiempo que se mantenía la cinta lo más próxima posible a 60°. Se presentó el resultado como porcentaje de adhesión del panel de ensayo, por ejemplo, la ausencia de fallo se registra como un 100 por ciento de adhesión o paso.

60 Se llevó a cabo el ensayo de lavado a chorro para medir la resistencia de los revestimientos frente a la acción del lavador de chorro de agua caliente/alta presión. Se hizo una incisión en la película de pintura con una aguja General #88 para formar una cruz. Las incisiones fueron lo suficientemente profundas para cortar el sustrato y de una longitud de aproximadamente 10,2 cm (4 pulgadas) y fueron de al menos 0,64 cm (1/4 pulgada) desde todos los bordes del panel. Se raspó o frotó suavemente cualesquiera fragmentos de plástico o pintura provocados por el corte. Se ajustó el panel en el interior de la cámara de lavado a chorro y se colocó la boquilla de la máquina de lavado a chorro en el centro de la cruz, con el chorro paralelo a una de las ramificaciones. Se encendió el lavador de chorro y se mantuvo la posición. Se usaron las siguientes condiciones de ensayo:

65 Presión: 80 bares

Temperatura: 60 °C en la boquilla

Distancia objetivo: 10 cm

Ensayo de ensayo: 60 segundos

Ángulo de chorro de ventilación de boquilla de pulverización: 25 ° boquilla 2506

Ángulo de impacto: 90°

Se registra el resultado. "Pasa" indica ausencia de despegado del revestimiento sobre la cruz. "Fallo" indica deslaminado parcial o total.

Ejemplo 1: Síntesis de Copolímero de Tribloque 1

Se preparó un copolímero de tribloque que tenía un primer bloque comprendía ácido acrílico, un segundo bloque que comprendía acrilato de isobornilo, y un tercero que comprendía acrilato de hidroxietilo y acrilato de butilo.

Parte A

Se preparó el primer bloque (Bloque [A]) usando los materiales listados en la Tabla 1. Se añadió la carga n.º. 1 a un matraz de vidrio de cuatro bocas de 1 l equipado con un condensador, sonda de medición de temperatura, dispositivo de agitación mecánica y entrada de alimentación de iniciador/monómero. Se desgasificó la mezcla por medio de purga con nitrógeno a temperatura ambiente durante 15 minutos al tiempo que se agitaba. Posteriormente, se calentó la mezcla a 70 °C, y, a 70 °C, se introdujo un 10 % (en peso) de Carga N.º 3 en el reactor y posteriormente seguido de la Carga N.º 2. La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 15 minutos. Tras la retención, se alimentó el resto de la Carga N.º 3 durante 3 horas a 70 °C, y posteriormente se mantuvo la mezcla de reacción a 70 °C hasta la paralización de los sólidos. Se midieron experimentalmente los sólidos finales a un 32,3 %, y el peso molecular promedio expresado en peso (Mw) fue de 945 g/mol y la polidispersidad fue de 1,7 (medida por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando patrones de poliestireno).

Tabla 1

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
α-(O-etil xantil) propionato de metilo ¹	49,00
Etanol	297,50
Carga N.º 2	
V501 ²	2,07
Etanol	43,75
Carga N.º 3	
Ácido acrílico	344,75
Etanol	399,00
¹ Sintetizado de acuerdo con el documento US 2010/0315588A1, Ejemplo 1, 2-bromo propionato de etilo sustituido por 2-bromopropionato de metilo ² 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico), disponible en Wako Chemicals	

Parte B

Se preparó el segundo bloque (Bloque [B]) con los materiales listados en la Tabla 2. Se añadió la Carga N.º. 1 a un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2 l equipado con un condensador, sonda de medición de temperatura, dispositivo de agitación mecánica y entrada de alimentación de iniciador/monómero. Se desgasificó la mezcla por medio de purga con nitrógeno a temperatura ambiente durante 15 minutos al tiempo que se agitaba. Posteriormente, se calentó la mezcla a 70 °C, y, a 70 °C, se introdujo un 10 % (en peso) de Carga N.º 3 en el reactor y posteriormente seguido de la Carga N.º 2. La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 15 minutos. Tras la retención, se alimentó el resto de la Carga N.º 3 durante 3 horas a 70 °C, y posteriormente se mantuvo la mezcla de reacción a 70 °C hasta la paralización de los sólidos. Se midieron experimentalmente los sólidos finales del copolímero de dibloque resultante [A]-b-[B] a un 51,0 %, y el peso molecular promedio expresado en peso (Mw) fue de 9781 g/mol y la polidispersidad fue de 2,5 (medida por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando patrones de poliestireno).

Tabla 2

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Bloque [A] sintetizado en la Parte A	138,87
Metiletilcetona	60,00

(continuación)

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 2	
V501	1,30
Metiletilcetona	20,00
Carga N.º 3	
Acrilato de isobornilo	444,38
Metiletilcetona	350,00

Parte C

5 Se preparó el tercer bloque usando los materiales listados en la Tabla 3. Se añadió la Carga N.º 1 a un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2 l equipado con un condensador, sonda de medición de temperatura, dispositivo de agitación mecánica y entrada de alimentación de iniciador/monómero. Se desgasificó la mezcla por medio de purga con nitrógeno a temperatura ambiente durante 15 minutos al tiempo que se agitaba. Posteriormente, se calentó la mezcla a 70 °C, y, a 70 °C, se introdujo un 10 % (en peso) de Carga N.º 3 en el reactor y posteriormente seguido de la Carga N.º 2. La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 15 minutos. Tras la retención, se alimentó el resto de la Carga N.º 3 durante 4 horas a 70 °C, y posteriormente se mantuvo la mezcla de reacción a 70 °C hasta la paralización de los sólidos. Se midieron experimentalmente los sólidos finales del copolímero de tribloque en un 51,0 %, y el peso molecular promedio expresado en peso (Mw) fue de 11489 g/mol y la polidispersidad fue de 4,7 (medida por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando patrones de poliestireno).

15

Tabla 3

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Copolímero de dibloque sintetizado en la Parte B	450,00
Metiletilcetona	30,00
Carga N.º 2	
V501	0,17
Metiletilcetona	20,00
Carga N.º 3	
Acrilato de hidroxietilo	28,69
Acrilato de butilo	28,69
Metiletilcetona	60,00

Ejemplo 2: Imprimación a base de Disolvente con Copolímero de Tribloque 1

20 Se limpió una lámina de poliolefina termoplástica con una mezcla de disolventes de hidrocarburo alifático y se revistió con una composición de imprimación a base de isocianato de dos componentes (comercialmente disponible en PPG Industries, Inc. en Europa como producto D8505/DP4000) que incluía como reaccionante un 20 % en peso de Copolímero de Tribloque 1 del Ejemplo 1. Se sometió el revestimiento a poscurado a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se sometió a un ensayo de adhesión en cuadrícula como se presenta en la Tabla 4.

25

Los resultados presentados en la Tabla 4 muestran que la composición de revestimiento de la presente invención que tiene el copolímero de bloques como reaccionante del aglutinante resinoso pasó el ensayo de adhesión en cuadrícula, mientras que una composición de revestimiento de control (sin el copolímero de tribloque) falló.

30

Tabla 4

Paneles	Adhesión en cuadrícula
Revestimiento con Copolímero de Tribloque 1 del Ej. 1	Pasa
Revestimiento de control	Fallo

Ejemplo 3: Síntesis de Copolímero de Tribloque 2

35 Se preparó un copolímero de tribloque que tenía un primer bloque comprendía ácido acrílico, un segundo bloque que comprendía acrilato de isobornilo, y un tercer bloque que comprendía acrilato de butilo.

40 Las Partes A y B del Ejemplo 1 se repitieron para producir un copolímero de dibloque. Se preparó el tercer bloque con los materiales listados en la Tabla 5. Se añadió la Carga N.º 1 a un matraz de vidrio de cuatro bocas de 3 l equipado con un condensador, sonda de medición de temperatura, dispositivo de agitación mecánica y entrada de alimentación de iniciador/monómero. Se desgasificó la mezcla por medio de purga con nitrógeno a temperatura

ambiente durante 15 minutos al tiempo que se agitaba. Posteriormente, se calentó la mezcla a 70 °C, y, a 70 °C, se introdujo un 10 % (en peso) de Carga N.º 3 en el reactor y posteriormente seguido de la Carga N.º 2. La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 15 minutos. Tras la retención, se alimentó el resto de la Carga N.º 3 durante 4 horas a 70 °C, y posteriormente se mantuvo la mezcla de reacción a 70 °C hasta la paralización de los sólidos. Se midieron experimentalmente los sólidos finales a un 60,9 %, y el peso molecular promedio expresado en peso (Mw) fue de 15254 g/mol y la polidispersidad fue de 5,0 (medida por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando patrones de poliestireno).

Tabla 5

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Copolímero de Dibloque del Ejemplo 1, Parte B	906,18
Metiletilcetona	160
Carga N.º 2	
V501	1,3
Metiletilcetona	40,00
Carga N.º 3	
Acrilato de butilo	423,95
Metiletilcetona	160,00

Ejemplo 4: Dispersión Acuosa del Copolímero de Tribloque 2

Se preparó una dispersión del Copolímero de Tribloque 2 del Ejemplo 3 en agua desionizada con los materiales listados en la Tabla 6. Se añadió la Carga n.º. 1 a un matraz de vidrio de cuatro bocas de 1 l equipado con un condensador, sonda de medición de temperatura, dispositivo de agitación mecánica y entrada de alimentación de iniciador/monómero. Se añadió la Carga N.º. 2 al matraz lentamente con agitación. Una vez concluida la Carga N.º. 2, se alimentó la Carga N.º. 3 en el matraz lentamente con mezcla. Tras formarse una dispersión estable, se calentó la mezcla hasta 50 °C y se sometió a vacío el disolvente que se generó con el copolímero de bloques 2. Tras separar todo el disolvente, se obtuvo una dispersión estable con un 31 % de sólidos con color traslúcido.

Tabla 6

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Copolímero de Tribloque 2 del Ejemplo 3	200
Carga N.º 2	
Trietilamina	25,66
Carga N.º 3	
Agua desionizada	400

Ejemplo 5: Revestimiento de Base Acuosa con Aditivo de Copolímero de Tribloque 2

Se pre-limpiaron los sustratos de poliolefina termoplástica ("TPO") con una mezcla de hidrocarburos alifático, y posteriormente se frotaron con una solución de poliolefina clorada y se permitió la evaporación del disolvente. Se incluyó la Dispersión de Copolímero de Tribloque 2 del Ejemplo 4 como aditivo a un 10 % en peso en un revestimiento de base acuoso Envirobase HP Chrysler PS2, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. Posteriormente se aplicó la mezcla con una boquilla 3000 WSB de chorro SATA para lograr opacidad completa. Tras la deshidratación ambiental, se aplicaron dos costes de revestimiento transparente DS4000 (comercialmente disponible en PPG Industries, Inc.). Transcurridos 10 minutos de evaporación instantánea del disolvente en condiciones ambientales, se calentó el revestimiento final a 60 °C durante 30 minutos.

Se llevaron a cabo el ensayo de lavado a chorro y el ensayo de adhesión en cuadrícula tras 7 días de curado ambiental como se presenta en la Tabla 7. La composición de revestimiento de la presente invención que incluye el copolímero de bloques como aditivo exhibió un rendimiento superior en comparación con una composición de revestimiento de control sin el aditivo.

Tabla 7

Paneles	Adhesión en cuadrícula	Ensayo de lavado a chorro
Revestimiento de base con Dispersión de Copolímero de Tribloque 2 del Ejemplo 4	Pasa	Pasa
Revestimiento de base de control	Pasa	Fallo

Ejemplo 6: Síntesis de Copolímero de Tribloque 3

5 Se preparó un copolímero de tribloque que tenía un primer bloque comprendía ácido acrílico, un segundo bloque que comprendía acrilato de isobornilo, y un tercero que comprendía acrilato de hidroxietilo y acrilato de butilo.

Parte A

10 Se preparó el primer bloque (Bloque [A]) usando los materiales listados en la Tabla 8. Se añadió la Carga n.º. 1 a un matraz de vidrio de cuatro bocas de 1 l equipado con un condensador, sonda de medición de temperatura, dispositivo de agitación mecánica, y entrada de alimentación de iniciador/monómero. Se desgasificó la mezcla por medio de purga con nitrógeno a temperatura ambiente durante 15 minutos al tiempo que se agitaba. A continuación, se calentó la mezcla a 70 °C, y a 70 °C, se co-alimentaron la Carga N.º. 2 y la Carga N.º. 3 durante 3 horas. Tras completar las alimentaciones, se mantuvo la mezcla de reacción a 70 °C hasta que los sólidos se paralizaron. Se midieron experimentalmente los sólidos finales a un 44,32 %, y el peso molecular promedio expresado en peso (Mw) fue de 2339 g/mol y la polidispersidad fue de 2,1 (medida por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando patrones de poliestireno).

Tabla 8

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Metiletilcetona	400,00
Etanol	400,00
Carga N.º 2	
Ácido acrílico	560
Carga N.º 2	
BLOCBUILDER DB® ³	80
Carga N.º 3	
VAZO™ 67 ⁴	7,28
Metiletilcetona	80
Etanol	80
³ Tritiocarbonato de dibencilo (DBTTC), un agente RAFT disponible en Arkema Inc.	
⁴ 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), disponible en E. I. Du Pont de Nemours and Company	

20

Parte B

25 Se preparó el segundo bloque (Bloque [B]) con los materiales listados en la Tabla 9. Se añadió la Carga N.º. 1 a un matraz de vidrio de cuatro bocas de 3 l equipado con un condensador, sonda de medición de temperatura, dispositivo de agitación mecánica y entrada de alimentación de iniciador/monómero. Se desgasificó la mezcla por medio de purga con nitrógeno a temperatura ambiente durante 15 minutos al tiempo que se agitaba. Posteriormente, se calentó la mezcla a 70 °C, y, a 70 °C, se introdujo un 10 % (en peso) de Carga N.º 3 en el reactor y posteriormente seguido de la Carga N.º 2. La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 15 minutos. Tras la retención, se alimentó el resto de la Carga N.º. 3 durante 3 horas a 70 °C, y posteriormente se mantuvo la mezcla de reacción a 70 °C hasta la paralización de los sólidos. Se midieron experimentalmente los sólidos finales del copolímero de dibloque resultante [A]-b-[B] en un 55,06 %, y el peso molecular promedio expresado en peso (Mw) fue de 6989 g/mol y la polidispersidad fue de 2,2 (medida por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando patrones de poliestireno).

35

Tabla 9

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Bloque [A] sintetizado en la Parte A	246,00
Metiletilcetona	92,25
Etanol	92,25
Carga N.º 2	
VAZO™ 67	1,32
Metiletilcetona	18,45
Etanol	18,45
Carga N.º 3	
Acrilato de isobornilo	661,6
Metiletilcetona	184,5
Etanol	184,5

Parte C

5 Se preparó el tercer bloque (Bloque [C]) con los materiales listados en la Tabla 10. Se añadió la Carga N.º 1 a un
 10 matraz de vidrio de cuatro bocas de 3 l equipado con un condensador, sonda de medición de temperatura,
 dispositivo de agitación mecánica y entrada de alimentación de iniciador/monómero. Se desgasificó la mezcla por
 medio de purga con nitrógeno a temperatura ambiente durante 15 minutos al tiempo que se agitaba. Posteriormente,
 se calentó la mezcla a 70 °C, y, a 70 °C, Se alimentaron la Carga N.º 2 y N.º 3 durante 2 horas, y posteriormente se
 mantuvieron a 70 °C durante 1 hora. Tras la retención, Se añadió la Carga N.º 4 al matraz durante 10 minutos, y
 posteriormente se mantuvo la mezcla de reacción a 70 °C hasta que los sólidos se paralizaron. Se midieron
 experimentalmente los sólidos finales en un 51,89 %, y el peso molecular promedio expresado en peso (Mw) fue de
 8261 g/mol y la polidispersidad fue de 3,5 (medida por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando
 patrones de poliestireno).

15

Tabla 10

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Copolímero de Dibloque [A]-b-[B] sintetizado en la Parte B	1100
Metiletilcetona	161,79
Carga N.º 2	
VAZO™ 67	0,45
Metiletilcetona	81,53
Carga N.º 3	
Acrilato de hidroxietilo	75,71
Acrilato de butilo	75,71
Metiletilcetona	81,53
Carga N.º 4	
VAZO™ 67	0,45
Metiletilcetona	10,00

Ejemplo 7: Copolímero de Tribloque 3 con Aditivo CPO

20 Se preparó una mezcla de Copolímero de Tribloque 3 con poliolefina clorada con los materiales listados en la Tabla
 11. Se añadió la Carga n.º 1 a un matraz de vidrio de cuatro bocas de 1 l equipado con un condensador, sonda de
 medición de temperatura, dispositivo de agitación mecánica y entrada de alimentación de iniciador/monómero.
 Posteriormente, se calentó la mezcla a 70 °C, y, a 70 °C, se añadió la Carga N.º 2 en el matraz. Se mantuvo la
 mezcla a 70 °C hasta que SUPERCHLON® 930S se disolvió por completo. Se añadió la Carga N.º 3 en el matraz, y
 posteriormente se enfrió la mezcla a 40 °C, y se separaron 160 gramos de disolvente a baja presión. El contenido de
 25 sólidos de la solución final de resina fue de un 19,5 %.

Tabla 11

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Copolímero de Tribloque 3 del Ejemplo 6	200,00
Tolueno	100,00
Carga N.º 2	
SUPERCHLON® 930S ⁵	25,95
Carga N.º 3	
Acetato de butilo	510,00
⁵ poliolefina clorada de un 100 % en sólidos, 100 % en sólidos, disponible en Nippon Paper Chemicals Co. Ltd.	

Ejemplo 8: Imprimación A base de Disolvente con Copolímero de Tribloque 3 y Aditivo CPO

30 Se pre-limpiaron sustratos de poliolefina termoplástica con una mezcla de hidrocarburos alifáticos. Se preparó una
 composición de imprimación a base de isocianato de dos componentes, ECS25, disponible comercialmente en PPG
 Industries, usando el material del Ejemplo 7 (Copolímero de Tribloque 3 al 20 % en peso como reaccionante), y se
 aplicó la imprimación a los sustratos pre-limpios. Se curó la imprimación a temperatura ambiente durante 30 minutos
 35 y posteriormente se revistió con una revestimiento de base, Envirobase HP Chrysler PS2, comercialmente disponible
 en PPG Industries, y un revestimiento transparente, DC4010, disponible comercialmente en PPG Industries, aplicado
 como capas "húmedo sobre húmedo", que posteriormente se calentaron en una etapa de curado individual a 60 °C
 durante 20 minutos.

Trascurridos 7 días de curado ambiental, se llevaron a cabo el ensayo de adhesión en cuadrícula y el ensayo de lavado en chorro como se presenta en la Tabla 12. La imprimación con el copolímero de tribloque y el aditivo de poliolefina clorada pasaron tanto el ensayo de adhesión en cuadrícula como el ensayo de lavado a chorro, mientras que el control de imprimación (sin el copolímero de tribloque y el aditivo de poliolefina clorado) fallaron en ambos ensayos.

Tabla 12

Paneles	Adhesión en cuadrícula	Ensayo de lavado a chorro
Imprimación con Copolímero de Tribloque/Aditivo CPO del Ejemplo 7	Pasa	Pasa
Imprimación de control	Fallo	Fallo

10 Ejemplo 9: Dispersión Acuosa de Copolímero de Dibloque con Aditivo CPO

Se produjo una dispersión a partir de los materiales listados en la Tabla 13 por medio de la colocación de la Carga N° 1 en un matraz de 1 l, y posteriormente sometiendo a vacío etil metil cetona y etanol aportados por el copolímero de bloques de la Parte B del Ejemplo 1. Tras separar más de un 90 % de etil metil cetona y etanol, se añadió la Carga N° 2 al matraz y posteriormente se calentó la mezcla a 70 °C hasta disolución total. Tras disolver por completo, se añadió la Carga N° 3 a la mezcla, y a continuación la Carga N° 4. Se añadió la Carga N° 5 en la mezcla con mezcla. Se sometieron los disolventes a vacío y se obtuvo una dispersión estable a un 13 % de contenido de sólidos.

Tabla 13

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Copolímero de Dibloque del Ejemplo 1, Parte B	100
Tolueno	150
Carga N.º 2	
SUPERCHLON® 930S	10
Carga N.º 3	
Trietil amina	20
Carga N.º 4	
DOWANOL PM	159
Carga N.º 5	
Agua desionizada	370

20 Ejemplo 10: Revestimiento de base con Copolímero de Dibloque y Aditivos CPO

Se limpiaron sustratos de poliolefina termoplásticos con sustratos de hidrocarburo alifático, y posteriormente se frotó BYK-3560 (un promotor de adhesión disponible en BYK USA Inc.) sobre los sustratos para aumentar la energía superficial. Se añadió el material del Ejemplo 9 en un revestimiento de base acuoso, Envirobase HP Chrysler PS2, disponible comercialmente en PPG Industries, a un 20 % basado en el peso total, y se aplicó a los sustratos pre-limpios hasta opacidad completa. Se calentaron los revestimientos finales a 60 °C durante 30 minutos tras aplicar el revestimiento transparente, DC4010, disponible comercialmente en PPG Industries. Se llevó a cabo el ensayo de adhesión en cuadrícula a 20 horas y 5 días después del curado como se presenta en la Tabla 14. Con la Dispersión de Copolímero de Bloques/CPO del Ejemplo 9 añadida al revestimiento de base, se pasó la adhesión en cuadrícula, mientras que se produjo fallo del revestimiento de base sin el aditivo (control).

Tabla 14

Paneles	Adhesión en cuadrícula
Revestimiento de base con Copolímero de Dibloque/Aditivo CPO del Ejemplo 9	Pasa
Revestimiento de base de control	Fallo

35 Ejemplo 11: Dispersión Acuosa de Copolímero de Tribloque con CPO

Se produjo una dispersión a partir de los materiales listados en la Tabla 15 por medio de la colocación de la Carga N° 1 en un matraz de 1 l, y posteriormente sometiendo a vacío etil metil cetona y etanol aportados por el Copolímero de Tribloque 1 del Ejemplo 1. Tras separar más de un 90 % de etil metil cetona y etanol, se añadió la Carga N° 2 al matraz y posteriormente se calentó la mezcla a 70 °C hasta disolución total. Tras disolver por completo, se añadió la

Carga N.º 3 a la mezcla, y a continuación la Carga N.º 4. Se añadió la Carga N.º 5 en la mezcla con mezcla. Y posteriormente se sometieron a vacío todos los disolventes y se obtuvo una dispersión con un 27,7 % de contenido de sólidos.

5

Tabla 15

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Copolímero de Tribloque 1 del Ejemplo 1	100
Tolueno	150
Carga N.º 2	
SUPERCHLON® 930S	13
Carga N.º 3	
Trietil amina	13
Carga N.º 4	
DOWANOL PM	40
Carga N.º 5	
Agua desionizada	250

Ejemplo 12: Revestimiento de Base Acuoso con Copolímero de Tribloque 1 y Aditivos CPO

Se limpiaron sustratos de poliolefina termoplástica con sustratos de hidrocarburo alifático, y posteriormente se frotó BYK-3560 sobre los sustratos para aumentar la energía superficial. Se añadió el material del Ejemplo 11 en un revestimiento de base acuoso, Envirobase HP T472 fino lenticular metálico, disponible comercialmente en PPG Industries, a un 20 % basado en el peso total, y se aplicó a los sustratos pre-limpios hasta opacidad completa. Se calentaron los revestimientos finales a 60 °C durante 30 minutos tras aplicar la composición de revestimiento transparente, DC4010, disponible comercialmente en PPG Industries. Se llevó a cabo el ensayo de adhesión en cuadrícula a 20 horas y 5 días después del curado, como se presenta en la Tabla 16, de forma que el revestimiento de base que tiene el aditivo del Ejemplo 11 pasa el ensayo y el revestimiento de base sin el aditivo (control) provocó el fallo.

15

Tabla 16

Paneles	Adhesión en cuadrícula
Revestimiento de Base con Copolímero de Tribloque/Aditivo CPO del Ejemplo 11	98 %
Revestimiento de base de control	0 %

20

Ejemplo 13: Síntesis de Copolímero de Tribloque 4

Se preparó un copolímero de tribloque usando los materiales listados en la Tabla 17. Se añadió la Carga N.º 1 a un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2 l equipado con un condensador, sonda de medición de temperatura, dispositivo de agitación mecánica y entrada de alimentación de iniciador/monómero. Se desgasificó la mezcla por medio de purga con nitrógeno a temperatura ambiente durante 30 minutos al tiempo que se agitaba. Se calentó la mezcla a 85 °C, y a 85 °C, se alimentaron las cargas N.º 2 y N.º 3 en el reactor durante 1 hora con una retención de 30 minutos a mitad de alimentación. Se mantuvo la mezcla de reacción durante 1 hora tras la alimentación, y posteriormente se introdujo la carga N.º 4 en el reactor durante 10 minutos y se mantuvo la mezcla de reacción durante 1 hora. A continuación, se introdujeron las cargas N.º 5 y N.º 6 en el reactor durante 30 minutos, y se mantuvo la mezcla de reacción durante 1 hora antes de alimentar N.º 7 y N.º 8 durante 2,5 horas. Se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas antes de introducir N.º 9 y N.º 10 en el reactor durante 1 hora. Se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas antes de enfriar. Los sólidos finales fueron de un 57,7 % en peso.

35

Tabla 17

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
DOWANOL PM	90
BM1442 ⁵	9
Carga N.º 2	
Ácido acrílico	50

(continuación)

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 3	
VAZO 67	0,25
DOWANOL PM	10
Carga N.º 4	
VAZO 67	0,30
DOWANOL PM	40
Carga N.º 5	
Acilato de isobornilo	50
Carga N.º 6	
VAZO 67	0,1
DOWANOL PM	20
Carga N.º 7	
Acilato de isobornilo	304
Metiletilcetona	200
Carga N.º 8	
VAZO 67	0,61
Metiletilcetona	50
Carga N.º 9	
Acilato de hidroxietilo	45,9
Carga N.º 10	
VAZO 67	0,14
Metiletilcetona	10
⁵ BM1442 es dodecil carbonotritioato de 2-cianobutan-2-ilo, proporcionado por Boron Molecular.	

Ejemplo 14: Dispersión Acuosa de Copolímero de Tribloque y no-CPO

- 5 Se produjo una dispersión a partir de los materiales listados en la Tabla 18 por medio de colocación de la Carga N.º 1 en un matraz de 1 l, y posteriormente sometiendo a vacío etil metil cetona, DOWANOL PM y el xileno aportados por el Copolímero de Tribloque 4 del Ejemplo 13 y una poliolefina no clorada (Promotor de Adhesión Eastman 550-1). Tras separar un 90 % de los disolventes, se añadió la Carga N.º. 2 al matraz y posteriormente se calentó la mezcla a 70 °C hasta disolución total. Tras disolver por completo, se añadió la Carga N.º. 3 a la mezcla, y a continuación la Carga N.º. 4. Se añadió la Carga N.º. 5 en la mezcla con mezcla. Se sometieron los disolventes a
- 10 vacío y se obtuvo una dispersión estable a un 24,1 % de contenido de sólidos.

Tabla 18

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Copolímero de Tribloque 4 del Ejemplo 13	200
Promotor de Adhesión Eastman 550-1 ⁴	47
Carga N.º 2	
Metiletilcetona	100
Carga N.º 3	
Trietil amina	26
Carga N.º 4	
DOWANOL PM	150
Carga N.º 5	
Agua desionizada	700
⁴ Una poliolefina no clorada	

Ejemplo 15: Revestimiento de Base Acuoso con Copolímero de Tribloque 4 y Aditivos no-CPO

- 15 Se limpiaron sustratos de poliolefina termoplástica con sustratos de hidrocarburo alifático, y posteriormente se frotó BYK-3560 sobre los sustratos para aumentar la energía superficial. Se añadió el material del Ejemplo 14 en un revestimiento de base acuoso, Envirobase HP T472 fino lenticular metálico, disponible comercialmente en PPG Industries, a un 20 % basado en el peso total, y se aplicó a los sustratos pre-limpios hasta opacidad completa. Se

calentaron los revestimientos finales a 60 °C durante 30 minutos tras aplicar el revestimiento transparente, DC4010, disponible comercialmente en PPG Industries. Se llevó a cabo el ensayo de adhesión en cuadrícula de los revestimientos y un revestimiento de control (sin el copolímero/aditivo CPO) a 20 horas y 5 días después del curado como se presenta en la Tabla 19.

5

Tabla 19

Paneles	Adhesión en cuadrícula
Dispersión de Copolímero de Tribloque de Revestimiento de Base/no-CPO del Ejemplo 14	36 %
Revestimiento de base de control	0 %

Ejemplo 16: Copolímero de Tribloque con Aditivo no-CPO

10 Se preparó el material usando los componentes listados en la Tabla 20. Se añadió la Carga N.º 1 a un matraz de vidrio de cuatro bocas de 500 ml equipado con un condensador, sonda de medición de temperatura, dispositivo de agitación mecánica, y entrada de alimentación de iniciador/monómero. Se calentó la mezcla a 80 °C y posteriormente se añadió lentamente la carga N.º 2 en el matraz durante 30 minutos. Se formó la dispersión no-CPO con copolímero de tribloque tras la mezcla durante 30 minutos.

15

Tabla 20

Ingredientes	Partes en Peso
Carga N.º 1	
Copolímero de Tribloque 1 del Ejemplo 1	100
Tolueno	50
Carga N.º 2	
Promotor de Adhesión Eastman 550-1	67

Ejemplo 17: Imprimación A base de Disolvente con Copolímero de Tribloque 1 y Aditivo no-CPO

20 Se pre-limpiaron sustratos de poliolefina termoplástica con una mezcla de hidrocarburos alifáticos. Se preparó una composición de imprimación a base de isocianato de dos componentes, D8505/DP4000, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. en Europa, usando el material del Ejemplo 16 (Copolímero de Tribloque 1 al 20 % en peso como reaccionante), y se aplicó la imprimación a los sustratos pre-limpios. Se curó la imprimación durante 30 minutos a 60 °C.

25

Trascurridos 7 días de curado ambiental, se llevó a cabo el ensayo de adhesión en cuadrícula como se presenta en la Tabla 21. La imprimación con copolímero de tribloque y la poliolefina no clorada pasaron el ensayo de adhesión en cuadrícula, mientras que la imprimación de control (sin copolímero y poliolefina no clorada) mostraron fallo.

30

Tabla 21

Paneles	Adhesión en cuadrícula
Imprimación con Copolímero de Tribloque y Aditivo no-CPO del Ejemplo 16	100 %
Imprimación de control	0 %

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende un aglutinante resinoso preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende:
- 5 (a) un primer componente;
 (b) un segundo componente; y
 (c) un tercer componente que comprende un copolímero de bloques que tiene (i) un primer bloque que comprende unidades que tienen grupos funcionales reactivos con al menos uno de los componentes primero y
 10 segundo y (ii) un segundo bloque que comprende unidades que tienen grupos funcionales que favorecen la adhesión a un sustrato polimérico, con la condición de que el primer componente, el segundo componente, y el copolímero de bloques difieran uno de otro,
- 15 en donde el primer componente comprende un polioliol y el segundo componente comprende un isocianato, y el primer bloque copolimérico comprende unidades que tienen grupos funcionales reactivos con el isocianato, y en donde el segundo bloque comprende unidades de (met)acrilato de isobornilo.
2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el primer bloque comprende ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con funcionalidad de hidroxilo y opcionalmente ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con funcionalidad que no es hidroxilo.
- 20 3. La composición de revestimiento de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el componente (c) además comprende un tercer bloque que comprende unidades de ácido (met)acrílico y/o hasta un 50 % en peso del aglutinante resinoso basado en los sólidos totales.
- 25 4. Un método de tratamiento de un sustrato plástico que comprende las etapas de (1) limpiar al menos una parte de un sustrato plástico, (2) aplicar la composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, directamente sobre la parte limpia, en donde la etapa (2) sigue directamente a la etapa (1) sin etapas entre medias.
- 30 5. El método de la reivindicación 4, en el que el sustrato de plástico comprende una olefina termoplástica y/o que además comprende aplicar una segunda composición de revestimiento directamente sobre la composición de revestimiento de las reivindicaciones 1-3, en donde preferentemente la segunda composición de revestimiento comprende una composición de revestimiento de base y/o una composición de revestimiento transparente.
- 35 6. Un sustrato de plástico que comprende un revestimiento depositado a partir de la composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
7. Uso de una composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 para mejorar la adhesión de las capas de revestimiento aplicadas a un sustrato de plástico.