



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 068**

51 Int. Cl.:
C09D 5/03 (2006.01)
C09D 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06801092 .5**
96 Fecha de presentación : **09.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1920012**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2008**

54 Título: **Composición de revestimiento en polvo para revestir superficies de materiales compuestos termo-plásticos.**

30 Prioridad: **10.08.2005 US 707091 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.10.2009

73 Titular/es: **DUPONT POLYMER POWDERS
SWITZERLAND S.À.R.L.
Rue St-Joseph 25
1630 Bulle, CH**

72 Inventor/es: **Magnin, Olivier y
Granjou, Ludovic**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 327 068 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 revestimiento en polvo para revestir superficies de materiales compuestos termoplásticos.

5 Referencias cruzadas para la solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica la prioridad bajo el nº 119 del U.S.C. 35 a partir de la solicitud provisional de los EE.UU. nº de serie 60/707.091, presentada el 10 de Agosto de 2005.

10 Campo de la invención

La invención se refiere a una composición de revestimiento en forma de polvo, para revestir superficies de sustratos de materiales compuestos termoplásticos, que tiene una excelente adherencia a los sustratos así como una resistencia al impacto realizada.

15 Descripción de la técnica anterior

Los materiales compuestos termoplásticos se usan cada vez más para sustituir piezas metálicas tales como contenedores, botellas, tubos y piezas de automoción para ahorrar peso manteniendo mientras tanto el comportamiento mecánico. Los materiales compuestos termoplásticos se fabrican, por ejemplo, a partir de fibras paralelas mezcladas en haces compuestas de fibras termoplásticas tales como fibras de poliolefina y, posiblemente, también material de fibra de vidrio. Las fibras paralelas en haces se transforman fácilmente en materiales compuestos termoplásticos después de varios procesos tales como bobinado de filamento, moldeo, conformación de diafragma y estratificación de panel. Los materiales compuestos termoplásticos de este tipo deberían ser revestidos por una composición de revestimiento adecuada.

El revestimiento de las superficies de sustrato de poliolefina se conoce muy bien. Las composiciones de revestimiento de este tipo pueden contener poliolefinas o poliolefinas cloradas para proporcionar una suficiente adherencia del revestimiento a la superficie, véase, por ejemplo, el documento EP-A 679.447. El documento DE-A 197 06 619 describe composiciones de revestimiento curables por UV (radiación ultravioleta) basadas, por ejemplo, en ésteres del ácido (met)acrílico, poliésteres insaturados, epóxidos o poliuretanos insaturados que proporcionan revestimientos resistentes a los arañazos con buenas propiedades adhesivas en los sustratos plásticos, tales como los paneles planos termoplásticos.

Los sustratos de vidrio pueden ser revestidos por varias composiciones, a menudo en forma de un revestimiento protector o decorativo descrito, por ejemplo, en los documentos WO 90/05031 y WO 90/05088, en los que las composiciones de revestimiento son composiciones curables por ultravioleta llevadas en disolvente basadas en resinas acrílicas.

Se conoce muy bien el uso de copolímeros de etileno y acetato de vinilo como resinas en composiciones de revestimiento, en general, para incrementar la flexibilidad y la adherencia de los revestimientos, así como, proporcionar impermeabilidad a vapor de agua y a los gases. Se usan, específicamente, para el aislamiento de cables.

Considerando los materiales compuestos termoplásticos basados en fibras termoplásticas, los tipos de composiciones de revestimiento llevadas por disolvente y por agua, así como las composiciones de revestimiento en forma de polvo termoestables basadas en polvos basados en poliéster y polvos termoplásticos no tienen éxito teniendo en cuenta la impermeabilidad al agua y la adherencia de los revestimientos. Además, existe la necesidad de proporcionar revestimientos con una gran homogeneidad de la superficie, que cubre completamente las fibras abrasivas de los sustratos de material compuesto y han realizado la resistencia al impacto cuando se aplica a tales sustratos.

50 Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de revestimiento en forma de polvo definida en la reivindicación 1.

La composición de revestimiento en forma de polvo, según la invención, es un revestimiento en forma de polvo de baja coacción, y tiene excelente adherencia al material compuesto termoplástico. Especialmente, muestra una mejorada cobertura de fibras de vidrio abrasivas por revestimiento de materiales compuestos termoplásticos fabricados a partir de una mezcla de fibras termoplásticas y material de fibra de vidrio, y finalmente, proporciona una resistencia al impacto realizada.

La composición de revestimiento en forma de polvo según la invención es especialmente adecuada para su uso como una composición de revestimiento pigmentada o no pigmentada para sustratos termoplásticos basados en un material compuesto de fibras de vidrio y termoplásticas. La composición de revestimiento en forma de polvo según la invención proporciona un material compuesto termoplástico revestido con una composición de revestimiento termoplástico en forma de polvo de la invención que es completamente reciclable.

Descripción detallada de la invención

A partir de la lectura de la siguiente descripción detallada, los especialistas normales en la técnica entenderán más fácilmente las características y las ventajas de la presente invención. Debe entenderse que ciertas características de la invención que, por claridad, se han descrito anteriormente y a continuación en el contexto de realizaciones separadas, también pueden proporcionarse combinadas en una sola realización. A la inversa, también pueden ser proporcionadas por separado o en cualquier sub-combinación varias características de la invención que, por brevedad, se describen en el contexto de una sola realización. Además, las referencias en singular pueden también incluir el plural (por ejemplo “un”, y “una” pueden estar referidos a uno, o a uno o más de uno e igual para el género femenino) a menos que en el contexto se establezca, específicamente, lo contrario.

El uso de valores numéricos en los diversos intervalos especificados en esta solicitud, a menos que se indique expresamente lo contrario, se establecen como aproximaciones como si los valores mínimo y máximo dentro de los intervalos establecidos estuvieran ambos precedidos de la palabra “aproximadamente”. De esta forma, pueden usarse ligeras variaciones por encima y por debajo de los intervalos establecidos, para lograr sustancialmente los mismos resultados como valores dentro de los intervalos. También, la descripción de estos intervalos se entiende como un intervalo continuo que incluye cualquier valor entre los valores mínimo y máximo.

La composición de revestimiento en forma de polvo según la invención comprende, preferiblemente,

1. A) 80 a 99% en peso de al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo en el intervalo de 16 a 20% en peso,
2. B) 1 a 20% en peso de al menos una resina ligante termoplástica y/o termoestable, que es una resina de poliolefina y/o de poliacrilato,
3. C) 0 a 10% en peso de al menos un pigmento y/o una carga,
4. D) 0,1 a 10% en peso de al menos un aditivo usado convencionalmente en la tecnología de revestimientos, y
5. E) 0 a 40% en peso de al menos un aditivo que fomente la adherencia.

Todas las anteriores cantidades de % en peso se basan en el peso total de las composiciones de revestimiento en forma de polvo de A) a D) según la invención.

Adecuados copolímeros de etileno y acetato de vinilo de componente A) son copolímeros que contienen monómeros de acetato de vinilo en el intervalo del 16 al 20% en peso. Los copolímeros de componente A) tienen un índice de flujo del fundido (MFI) en el intervalo de 50 a 300 g/10 min, prefiriéndose en el intervalo de 100 a 200 g/10 min, prefiriéndose especialmente en el intervalo de 120 a 180 g/10 min, según el procedimiento de ensayo ASTM D 1238-ISO 1133. El MFI es un indicador de la viscosidad del polímero fundido y su capacidad para formar un revestimiento uniforme.

Los copolímeros de componente A) pueden usarse también como una mezcla de copolímeros con un contenido diferente de monómeros de acetato de vinilo y/o un diferente MFI.

Los copolímeros de componente A) pueden ser producidos de una manera convencional por reacción de monómeros de etileno con monómeros de acetato de vinilo.

La composición de revestimiento termoplástico en forma de polvo de esta invención contiene como componente B) resinas termoplásticas y/o termoestables, que son resinas de poliolefina y/o de poliacrilato, en un intervalo preferido de 1 a 20% en peso, especialmente preferido en el intervalo de 1 a 10% en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo.

Como componente C) la composición de revestimiento en forma de polvo de esta invención contiene 0 a 20% en peso de al menos un pigmento y/o una carga y/o un expansor. La composición de revestimiento en forma de polvo puede contener pigmentos transparentes, que confieren color y/o que confieren un efecto especial, y/o expansores. Pigmentos adecuados que confieren color son cualquiera de los pigmentos de revestimiento convencionales de naturaleza orgánica o inorgánica. Ejemplos de pigmentos inorgánicos u orgánicos que confieren color son dióxido de titanio, dióxido de titanio micronizado, negro de carbono, azopigmentos y pigmentos de ftalocianina. Ejemplos de pigmentos que confieren un efecto especial son los pigmentos metálicos, por ejemplo, fabricados a partir de aluminio, cobre u otros metales, pigmentos de interferencia, tales como, pigmentos metálicos revestidos de óxido metálico, y mica revestida. Ejemplos de cargas y/o expansores utilizables son dióxido de silicio, un silicato tal como silicato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y carbonatos doble de los mismos.

La composición de revestimiento en forma de polvo según la invención puede contener como componente D) los constituyentes y aditivos convencionales en la tecnología de revestimientos en forma de polvo, tales como los agentes de control de fluidez, agentes opacificantes, catalizadores y estabilizantes. También pueden añadirse a las

ES 2 327 068 T3

composiciones de revestimiento en forma de polvo compuestos que presenten actividad anti-microbiana. Los aditivos se usan en un intervalo de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente en un intervalo de 0,1 a 5% en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo. Como estabilizante se prefiere el uso de estabilizantes térmicos y/o UV.

Como ingrediente E), la composición de revestimiento en forma de polvo según la invención puede contener 0 a 40% en peso de al menos un aditivo que fomente la adherencia. Ejemplos son resinas y resinas hidrogenadas, hidrocarburos e hidrocarburos hidrogenados tales como resinas alifáticas y/o aromáticas, resinas aromáticas de monómeros puros, monómeros puros hidrogenados, ceras de poliolefinas modificadas químicamente, resinas de polietileno o polipropileno injertadas con anhídrido maleico, copolímeros de etileno y anhídrido maleico, copolímeros de propileno y anhídrido maleico, y ceras copolímeros de etileno y propileno.

La composición de revestimiento en forma de polvo según la invención puede contener también reticulantes para reticular los componentes A) y/o B). Ejemplos de reticulantes son peróxidos, aminas, fosfatos de alcoholes conocidos por los especialistas de la técnica. Los reticulantes pueden usarse en cantidades en el intervalo de, por ejemplo, 0 a 20% en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo.

La composición de revestimiento en forma de polvo según la invención puede prepararse por técnicas de fabricación convencionales usadas en la industria de revestimientos en forma de polvo. Por ejemplo, los ingredientes usados en la composición de revestimiento en forma de polvo, pueden mezclarse y calentarse a una temperatura para fundir la mezcla y después la mezcla se estruye. El material extruido se granula entonces y después se tritura hasta un polvo fino, que puede clasificarse según el tamaño de grano deseado, por ejemplo, hasta un tamaño medio de partícula de 20 a 200 micrómetros.

La composición de revestimiento en forma de polvo de esta invención puede aplicarse por pulverización, pulverización térmica o a la llama o por procedimientos de revestimiento en lecho fluidizado, todos ellos conocidos por los especialistas de la técnica.

La composición de revestimiento puede aplicarse a la superficie sustrato como revestimiento de imprimación o como capa de revestimiento en una estructura de película multicapa. Preferiblemente, la composición de revestimiento puede aplicarse como primera capa de revestimiento directamente sobre la superficie del sustrato.

Las composiciones de revestimiento en forma de polvo aplicadas según la invención pueden revestirse con al menos una capa de revestimiento, por ejemplo, un revestimiento superior que puede ser cualquier tipo de los revestimientos superiores, por ejemplo, un revestimiento superior en forma de polvo UV o un revestimiento superior líquido.

En ciertas aplicaciones, el sustrato que ha de revestirse puede precalentarse antes de la aplicación del polvo, por ejemplo, en un intervalo de 30 a 200°C, preferiblemente, en un intervalo de 100 a 140°C, dependiendo del tipo de sustrato termoplástico. Por ejemplo, normalmente se usa gas en varias etapas de calentamiento, pero también se conocen otros métodos, por ejemplo, microondas, IR o NIR.

Después de aplicar la composición de revestimiento en forma de polvo según la invención sobre materiales compuestos termoplásticos se calienta posteriormente a una temperatura superior al intervalo de fusión de la composición de revestimiento, pero por debajo de la temperatura de fusión del material compuesto termoplástico, por ejemplo, en un intervalo de temperatura de 80 a 220°C, dependiendo del tipo de sustrato termoplástico. El calentamiento posterior puede hacerse por calentamiento con gas o aire, por ejemplo, en un horno, y/o IR o NIR como se sabe en la técnica, para terminar de formar la película sobre el sustrato y curar la película.

Si se desea, son posibles también procedimientos de curado duales. Curado dual quiere decir un procedimiento de curado en el que la composición aplicada puede ser curada tanto por radiación de alta energía como por procedimientos de curado térmicos conocidos por un especialista. La radiación de alta energía quiere decir radiación (UV) ultravioleta o radiación de haz electrónico, llevada a cabo, por ejemplo, en una unidad de cinta equipada con uno o más emisores de radiación UV o con uno o más emisores de radiación UV colocados frente al objeto que ha de ser irradiado, o a la zona que ha de ser irradiada, o al sustrato que ha de ser irradiado, y/o los emisores de radiación UV se mueven uno con respecto a otro durante la irradiación. La composición de revestimiento en forma de polvo según la invención puede contener, por tanto, fotoiniciadores en cantidades de, por ejemplo, 0,1 a 7% en peso, respecto al total de sólidos en las resinas y fotoiniciadores, por ejemplo, benzoína y derivados, acetofenona y derivados, hidroxialquilfenonas y óxidos de acilfosfinas.

Los sustratos que pueden considerarse, son sustratos que consisten en materiales compuestos termoplásticos fabricados a partir de material de fibra termoplástica. Tales sustratos pueden ser, por ejemplo, fibras paralelas mezcladas en haces compuestas de fibras de poliolefina, por ejemplo, polietileno y/o polipropileno, de poliésteres termoplásticos y/o de poliamidas. Los materiales compuestos termoplásticos pueden también fabricarse a partir de una mezcla de material de fibra termoplástica y de material de fibra de vidrio de este tipo. Las fibras paralelas en haces se transformaron fácilmente en materiales compuestos termoplásticos después de varios procesos, tales como bobinado de filamento, moldeo con vacío, estratificación de panel, estampación por termoformado o conformación por diafragma. Los materiales compuestos termoplásticos se usan en las industrias de automoción, tuberías, cilindros, botellas o contenedores.

ES 2 327 068 T3

Los sustratos pueden ser, también, piezas de plástico reforzadas por tales tipos de fibras, por ejemplo, cuerpos o piezas de cuerpo de automoción e industriales.

La composición de revestimiento según la invención es especialmente adecuada para revestir materiales compuestos termoplásticos basados en materiales de fibra termoplástica y material de fibra de vidrio en una relación en un intervalo de 60:40 a 10:90. Lo preferido es un bobinado de filamento de fibras de polipropileno y fibras de vidrio, por ejemplo, en una relación de fibras de polipropileno y fibras de vidrio de 30:70.

La presente invención se define, además, en los siguientes Ejemplos.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención.

Ejemplos

Las cantidades son partes en peso.

Ejemplo 1

Fabricación de una composición de revestimiento en forma de polvo según la invención y su aplicación

Formulación

Etileno y acetato de vinilo (16-20% en peso de acetato de vinilo, MFI:130-170 g/10 min)	90,3
Pigmento de TiO ₂	6
Poliacrilato	2,8
Estabilizante UV y térmico	0,6
Agente de fluidez	0,3

MFI medido según la ASTM D 1238 - ISO 1133

Los componentes de la formulación se mezclan juntos por mezclado en seco y después por mezclado en fundido usando una extrusora a una temperatura de 100 a 160°C. Después de enfriar, la formulación se tritura por micronización, y se tamiza hasta partículas con un tamaño de partículas entre 20 y 200 μm .

La composición de revestimiento en forma de polvo que resulta se aplica a una estructura termoplástica de cilindro mediante bobinado de filamento de fibras de polipropileno y fibras de vidrio en una relación de fibras de polipropileno y fibras de vidrio de 1:3.

El cilindro termoplástico se calienta previamente a una temperatura de 90 a 100°C. El polvo se aplica electrostáticamente sobre un cilindro calentado previamente mediante pistolas de pulverización de polvo en una pasada. El cilindro revestido se calienta posteriormente en un horno con temperaturas en un intervalo de 120 a 130°C.

Ejemplo 2

Ensayos de los revestimientos

5

TABLA 1

10

	Espesor de película¹	Adherencia al sustrato²	Resistencia al impacto³
Formulación	300 - 600 μm	5B (0% de zona removida)	> 10 [J]

15

20

¹Espesor de película: ASTM B 499²Adherencia: ASTM D 3359³Resistencia al impacto: ASTM D 2794

25

30

El procedimiento de medida del espesor del revestimiento desestratificado abarca el uso de instrumentos magnéticos para la medida no destructiva del espesor de revestimientos no magnéticos (desestratificados) sobre metales férricos u otra base magnética. Estos instrumentos miden cualquier atracción magnética entre un imán y el metal base, influenciado por la presencia del revestimiento, o la reluctancia de un camino de flujo magnético que pasa a través del revestimiento y el metal base. Como resultado, el espesor del revestimiento termoplástico en forma de polvo según la invención se midió en un intervalo de 300-600 μm .

35

El equipo usado para medir la adherencia es una herramienta de corte, una guía de cortar, una regla, una cinta y un cristal de aumento. Para este ensayo se requieren muestras limpias y secas. Las etapas son las siguientes: Seleccionar una zona sin defectos ni imperfecciones superficiales menores. Hacer 6 cortes de aproximadamente 20 mm de longitud y separar los cortes 2 mm cortando a través de la película hasta el sustrato en un movimiento uniforme. Limpiar la zona, colocar el centro de la cinta sobre la rejilla y, en 90 ± 30 segundos, remover la cinta cogiendo el extremo libre de la cinta en un ángulo lo más cerca de 180° . Inspeccionar la zona de rejilla y evaluar la adherencia de acuerdo con la escala ilustrada en la norma. Como resultado, se logró una evaluación de adherencia de 5B, es decir, se removió el 0% de zona de revestimiento.

40

45

El equipo usado para el ensayo de impacto es un probador de impacto Erichsen por caída de un peso conforme con la descripción general esbozada en ASTM D 2794. Las muestras de ensayo se acondicionaron durante 24 horas a 23°C . El ensayo de impacto se llevó a cabo usando el procedimiento detallado en la norma. El examen de la zona impactada se hizo usando un microscopio Nikon con 20 aumentos. Como resultado del ensayo, no ocurrió fallo en el lado del impacto en la muestra de material compuesto termoplástico revestida con la composición de revestimiento termoplástico en forma de polvo según la invención ensayada con una fuerza de impacto de 10 J.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento en forma de polvo para revestir materiales compuestos termoplásticos que comprenden una mezcla íntima que comprende:

A) 50 a 99% en peso de al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo en el intervalo de 16 a 20% en peso,

B) 1 a 50% en peso de al menos una resina ligante, que es una resina de poliolefina y/o de poliacrilato, y

C) 0 a 20% en peso de al menos un pigmento y/o una carga,

las cantidades de % en peso se basan en el peso total de la composición de revestimiento en forma de polvo A) a C).

2. La composición de revestimiento en forma de polvo según la reivindicación 1 que comprende

A) 80 a 99% en peso de al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo en el intervalo de 16 a 20% en peso,

B) 1 a 20% en peso de al menos una resina ligante, que es una resina de poliolefina y/o de poliacrilato,

C) 0 a 10% en peso de al menos un pigmento y/o una carga, y

D) 0,1 a 10% en peso de al menos un aditivo usado convencionalmente en la tecnología de revestimientos.

las cantidades de % en peso se basan en el peso total de las composiciones de revestimiento en forma de polvo A) a D).

3. La composición de revestimiento en forma de polvo según la reivindicación 1, en la que el copolímero de acetato de vinilo del componente A) tiene un índice de fluidez del fundido en un intervalo de 120 a 180 g/10 min.

4. La composición de revestimiento en forma de polvo según las reivindicaciones 1-3, en la que la resina de poliolefina y/o de poliacrilato tiene un contenido de 1 a 10% en peso basado en el peso de la composición de revestimiento en forma de polvo.

5. Un procedimiento para revestir materiales compuestos termoplásticos aplicando la composición de revestimiento en forma de polvo según la reivindicación 1 y para curar dicha composición de revestimiento a una elevada temperatura.

6. El procedimiento para revestir materiales compuestos termoplásticos según la reivindicación 5, en el que el material compuesto se fabrica a partir de una mezcla de material de fibra termoplástica y material de fibra de vidrio en una relación de 60:40 a 10:90.

7. El procedimiento para revestir materiales compuestos termoplásticos según la reivindicación 6, en el que el material compuesto se selecciona del grupo que consiste en un sistema de fibras en haces construidas por un bobinado de filamento, construido por moldeo con vacío, por conformación de diafragma y estratificación de panel.

8. El procedimiento para revestir materiales compuestos termoplásticos según la reivindicación 5, en el que el material compuesto se calienta previamente.

9. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la composición de revestimiento se aplica como una sola capa y/o como un revestimiento de base, una capa media y/o una capa superior de un revestimiento multicapa.

10. Un material compuesto termoplástico revestido con la composición de revestimiento según la reivindicación 1 y curado.

11. El uso de la composición de revestimiento en forma de polvo de las reivindicaciones 1-4 para revestir materiales compuestos termoplásticos fabricados a partir de mezcla de fibras termoplásticas y de material de fibra de vidrio.