



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 524**

51 Int. Cl.:
C09J 5/06 (2006.01)
C08J 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03701490 .9**
86 Fecha de presentación : **07.01.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1465959**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2004**

54 Título: **Activación térmica de películas.**

30 Prioridad: **14.01.2002 DE 102 01 190**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Krebs, Michael;**
Franken, Uwe y
Hoffmann, Horst

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 271 524 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

Activación térmica de películas.

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento de revestimiento de películas superficiales mono- o multicapa a base de polímeros con una temperatura de transición vítrea superior a 50°C sobre artículos moldeados de cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno, copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estirolo (ABS), madera o aluminio, así como el empleo de estos artículos moldeados revestidos.

10 Sobre la superficie de objetos, como por ejemplo perfiles de ventanas, puertas, bastidores, muebles, carcasas de plástico, madera, derivados de la madera, metales o materiales similares se aplica frecuentemente una película superficial coloreada o dibujada, para de este modo, por una parte, proteger la superficie de los objetos contra influencias perjudiciales, como por ejemplo corrosión, decoloración por luz o acción mecánica. Otro motivo para la aplicación de la película superficial puede ser, configurar la superficie del objeto de forma más agradable.

15 Por ejemplo, durante el empleo de una película dibujada apropiada puede producirse la impresión de madera preciosa, incluso cuando se emplea de hecho un material, que con motivo de su naturaleza óptica, estructura, superficie o color no fuera apropiado para este uso. Así, una película superficial así aplicada debería proteger la superficie del objeto contra influencias ambientales como por ejemplo acciones de agua, humedad, cambios de temperatura o luz, particularmente luz solar o también sustancias ambientales perjudiciales contenidas en el aire.

20 En la construcción de puertas y ventanas, los perfiles de plástico, especialmente los perfiles de materiales termoplásticos como cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PP), copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estirolo (ABS), han encontrado una amplia difusión, debido a su fácil fabricación tras el procedimiento de extrusión, sus bajos costes y sus buenas propiedades al uso, ya sea como perfiles macizos, huecos o nucleares. En el caso del PVC, el PVC a emplear puede ser tanto PVC blando como también semisólido o particularmente duro. Como películas superficiales se emplean o bien películas de PVC, películas de CPL (Continuous Pressure Laminates) y HPL (High Pressure Laminates), papel (estampado), chapa fina u otro elemento plano, generalmente con un grosor de 0,1 a 1,0 mm. Para el ámbito de las aplicaciones externas se proponen crecientemente para el revestimiento especialmente nuevas películas atmosféricamente estables y resistentes a la acción de la luz. Estas películas están constituidas particularmente a base de (met)acrilatos, particularmente de mezclas de diversos homo- y copolímeros del poli(met)acrilato. Una ventaja del empleo de películas de poli(met)acrilato consiste en, que se pueden elaborar películas ligeras de diferentes durezas (desde duro frágil hasta mayor flexibilidad) mediante la correcta selección de los co-monómeros. Una ventaja adicional es, que para la pigmentación de estas películas pueden utilizarse pigmentos orgánicos normales, altamente insensibles a la luz o también pigmentos que contengan hierro, cromo o níquel.

35 Se conoce la buena inalterabilidad al tiempo y resistencia a la radiación UV de estas películas de poli(met)acrilato. En tiempos más recientes se han propuesto películas superficiales diseñadas como películas multicapa para la mejora adicional de la estabilidad atmosférica y de la resistencia a la acción de la luz. Así, la EP-A-343491 sugiere películas multicapa a partir de una película de base de (met)acrilato con una película de cubierta de poliácrlato transparente como el vidrio y una película protectora adicional de fluoruro de polivinilideno (PVDF) o fluoruro de polivinilo (PVF) transparente como el vidrio.

45 Estas películas superficiales mono- o multicapa a base de acrilatos o metacrilatos a pesar de presentar una notable estabilidad atmosférica y resistencia a la acción de la luz, una duradera adhesión inalterable al tiempo de estas películas con los materiales antes citados de polímeros termoplásticos, madera, aluminio y similares, eran, sin embargo, particularmente también difíciles de realizar, pues estas películas a base de (met)acrilatos presentan una alta rigidez y la junta adhesiva se carga muy fuertemente en funcionamiento mediante altas fuerzas de retroceso directamente durante el enfriamiento de la unión adhesiva tras la adhesión. Para procesos eficientes de fabricación se exigen una alta adherencia inicial de la adhesión tras un muy corto periodo de tiempo con una aún mayor adhesión final y resistencia al envejecimiento de la adhesión.

50 Estos requisitos se satisfacen sólo de manera insuficiente para las películas de (met)acrilato resistentes a la flexión con procedimientos convencionales de montaje mediante muchos adhesivos de fusión.

55 Conforme a la EP 0581 564 se conoce un procedimiento, en el que se calienta un artículo moldeado de acrilato a una temperatura entre 50 y 100°C durante por lo menos dos horas, después de lo cual presenta una película de adhesivo de fusión sobre la superficie del artículo moldeado de acrilato o de la película de decoración o sobre ambas superficies. Después se ponen en contacto el artículo moldeado de acrilato y la película de decoración por presión, llevándose por lo menos una de las superficies a una temperatura superior al punto de ablandamiento del adhesivo aunque inferior al punto de ablandamiento del artículo moldeado de acrilato o de la película de decoración. A continuación debería almacenarse el laminado aún por un periodo de por lo menos una hora a temperaturas de 30 a 60°C, preferentemente de 40 a 50°C y temperarse. Como adhesivos de fusión se citan allí adhesivos de fusión no reactivos a base de acrilato o poliéster.

65 En vista de este estado de la técnica, los inventores se han establecido el objetivo de facilitar un procedimiento de revestimiento, que mejora particularmente la adhesión de películas superficiales mono- o multicapa a base de polímeros con una temperatura de transición vítrea superior a 50°C. La solución del objetivo conforme a la invención debe extraerse de las reivindicaciones.

Consiste esencialmente en la provisión de un procedimiento para el revestimiento de películas mono- o multicapa a base de polímeros con una temperatura de transición vítrea superior a 50°C sobre artículos moldeados de polímeros termoplásticos, madera, derivados de la madera, metales, que contiene los siguientes pasos esenciales de fabricación:

- activación térmica de la película mediante calentamiento con radiación electromagnética,
- aplicación del adhesivo sobre la superficie de la película,
- montaje de la película sobre los artículos moldeados, cuando resulte apropiado, con presionado de la película sobre los artículos moldeados.

Puede resultar apropiado, que antes de la activación térmica de la película se lleve aún a cabo un pretratamiento de la película con un limpiador, cuando resulte apropiado, pudiendo la película pretratarse ulteriormente, a continuación, mediante un tratamiento corona, o el tratamiento corona entrar en la posición del antes citado paso de limpieza. Además puede efectuarse incluso una aplicación de una imprimación (intermediario de la adhesión) sobre la superficie de la película. Dado el caso, puede renunciarse durante el empleo de una imprimación al limpiador y/o al pretratamiento corona de la película. También la superficie del artículo moldeado se tiene que someter a pretratamientos, cuando resulte apropiado, antes del montaje de la película sobre los artículos moldeados. Estos pretratamientos pueden, de manera similar a como se describe anteriormente, ser una aplicación de imprimación, un tratamiento con un limpiador, cuando resulte apropiado, seguido de la evaporación de los componentes volátiles, acelerándose esta última mediante el suministro de calor. Puede ser también necesario, que en vez de los pretratamientos antes citados, o junto con estos, se active la superficie del artículo moldeado mediante tratamiento corona o mediante tratamiento a la llama. En este caso las medidas de pretratamiento de la superficie del artículo moldeado dependen de los materiales, de los que está compuesto el artículo moldeado.

Los artículos moldeados ampliamente extendidos consisten en cloruro de polivinilo, polipropileno, copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estirolo (ABS), madera, derivados de la madera o aluminio. Se conocen por derivados de la madera aquellos materiales, compuestos predominantemente de madera o materias primas basadas en la madera. Entre estos cuentan, por ejemplo: madera laminada, madera contrachapada, madera chapeada, planchas de varillas, de barras, de bandas y de ebanistería, de fibra de madera, de virutas de madera y conglomerado. En este caso, especialmente las superficies de los artículos moldeados de termoplásticos necesitan con frecuencia un pretratamiento superficial, ya que sus superficies presentan frecuentemente componentes adversos a la adhesión del procedimiento de conformación.

Un pretratamiento superficial promotor de la adherencia de las superficies de los artículos moldeados y/o de las películas superficiales puede realizarse con ayuda del producto de limpieza descrito en la WO 99/46358. En este caso, las superficies plásticas limpias pueden someterse antes de la adhesión aún a un pretratamiento mecánico, físico, químico o electroquímico adicional. Este puede ser particularmente una aplicación de un intermediario de la adhesión o imprimación, por ejemplo del tipo antes citado, o puede efectuarse un pretratamiento mediante tratamiento a la llama o mediante un tratamiento corona.

Se conoce generalmente un tratamiento corona de superficies plásticas a adherir, así que la EP 0 761 415 A2 (Fab. Agrodyn Tecnología de Alta Tensión GmbH) sugiere pintar la superficie con un chorro de plasma concentrado. Aquí se hace referencia particularmente al pretratamiento de películas plásticas. Como superficies a tratar se citan generalmente los plásticos, polímeros fuertemente fluorados, como por ejemplo PTFE, y superficies metálicas, como por ejemplo el aluminio.

El citado haz de plasma se produce, insuflando un gas de operación, particularmente aire, a presión y temperatura normales mediante un arco eléctrico de soldadura. Con la retirada del gas de operación del arco de soldadura se obtiene entonces el llamado haz de plasma. No es seguro si se trata aquí de hecho de un plasma en el verdadero sentido, o sea de un gas disociado al menos parcialmente en iones y electrones. Sin embargo, este chorro resulta considerablemente apropiado en este caso para el pretratamiento de superficies de plástico.

En vez del citado haz de plasma concentrado, que posibilita un pretratamiento esencialmente puntiforme de la superficie, puede emplearse también una variedad de haces de plasma dispuestos en una circunferencia, que rotan alrededor del punto central de la circunferencia (DE 298 05 999 U1). De este modo se obtiene un haz anular de plasma, con el que puede pintarse rápidamente y pretratar una superficie relativamente grande.

Como pinturas de fondo promotoras de la adhesión se pueden emplear imprimaciones conocidas que contengan disolvente, prefiriéndose sin embargo la imprimación acuosa, como se muestran por ejemplo en la DE-A-19826329.

Para la antes citada película superficial a base de película de base de (met)acrilatos y similares películas resistentes a la flexión con temperaturas de transición vítrea de los polímeros y/o copolímeros base entre 50°C y 130°C, particularmente entre 60°C y 100°C, se logran sin embargo mejores y más rápidos resultados de adhesión, cuando la película superficial se activa térmicamente con ayuda de radiación electromagnética. Como radiación electromagnética resulta apropiada, en principio, cualquier radiación electromagnética no ionizante, pudiendo aplicarse preferentemente para esto la radiación IR, particularmente la radiación de los infrarrojos próximos (NIR) en el rango de longitudes de onda entre 0,7 y 1,5 μm . Los eyectores deberían, en este caso, poderse adaptar en modos de ejecución preferidos rápidamente a los requisitos de activación mediante control considerablemente exento de inercia. Las compañías Micor GmbH, Advanced Photonics Technologies AG (Adphos) o Lambda Technology, por ejemplo, ofrecen eyectores apropiados.

ES 2 271 524 T3

Resulta primordial, durante el empleo eficiente de la radiación NIR, que la película se active térmicamente de manera intencionada con altas densidades de energía.

Otra posibilidad de activación térmica puede realizarse mediante radiación electromagnética en el rango de radiofrecuencia (30 a 100 MHz) o en el rango de la radiación por microondas (400 MHz a 3 GHz).

Para configurar de forma especialmente eficiente la activación térmica de la película superficial mediante radiación de radiofrecuencia o radiación microondas, puede ser necesario, que se introduzca, bien en la película o en una posible capa aplicada de imprimación, un absorbedor altamente eficiente para la radiación electromagnética. Para esto sirven especialmente bien las nanopartículas con propiedades ferromagnéticas, ferrimagnéticas, superparamagnéticas o piezoeléctricas, ya que con su presencia en la capa de película o en la capa de imprimación la película durante el efecto de la misma escasa potencia de radiación se calienta tanto, que la superficie resulta bastante apropiada para una adhesión. Por ejemplo, en la aún no publicada PCT-EP 01/08600 desde la cara 7 hasta la cara 9 se muestra un nanoabsorbedor especialmente apropiado.

Otra posibilidad de activación térmica de la película superficial puede realizarse mediante alimentación posterior, es decir tras el montaje y/o revestimiento de la película superficial sobre los artículos moldeados. En uno de estos procedimientos se pueden utilizar todas las formas de alimentación de calor, es decir efectuar las antes citadas irradiaciones por radiación electromagnética en forma de radiación NIR, radiación HF en el rango de radiofrecuencia o radiación de microondas o - en modos de ejecución menos preferidos - mediante radiación normal por convección o radiación IR convencional de onda larga. La alimentación de calor puede en este caso realizarse durante la posterior alimentación de calor de forma discontinua, aunque preferentemente de forma continua.

En todas las formas de activación térmica, la temperatura superficial de la película superficial - particularmente la superficie límite encarada al adhesivo - debería alcanzar durante la activación el intervalo de la temperatura de transición vítrea del polímero de la película, para la obtención de adhesiones óptimas.

Como adhesivos de fusión para la adhesión de las películas superficiales según el procedimiento acorde a la invención sirve en principio una variedad de adhesivos de fusión, prefiriéndose los adhesivos reactivos de fusión de poliuretano como se comercializan, por ejemplo, bajo el nombre comercial "Macroplast QR" o "Purmelt" por el Fab. Henkel KGaA.

Para una adhesión especialmente duradero de las películas superficiales a base de (met)acrilato sirven particularmente los adhesivos de fusión reactivos modificados, como los que son objeto de la aún no publicada DE 10149142.5. Se emplean además los adhesivos de fusión acrilato-modificados, mostrados en la WO 99/28363.

En el caso de los adhesivos de fusión conforme a la WO 99/28363 se trata de adhesivos de poliuretano higróendurecidos libres de disolvente, que contienen del 95 al 3% en peso de un producto de reacción de un primer poliisocianato y un polímero de monómeros etilénicamente insaturados con un peso molecular inferior a 60.000, presentando este polímero grupos hidrógeno activos, del 5 al 90% en peso de por lo menos un prepolímero del poliuretano con libres grupos isocianato, elaborados a partir de por lo menos un poliol del grupo de los dioles de poliéter, trioles de poliéter, polioles de poliéter, polioles aromáticos y sus mezclas, así como por lo menos un segundo poliisocianato, que puede ser idéntico o diferente del primer poliisocianato, y del 0 al 40% en peso de por lo menos un aditivo del grupo de los catalizadores, aglutinantes, plastificantes, cargas, pigmentos, estabilizadores, promotores de la adhesión, rectificadores reológicos y mezclas de los mismos, ascendiendo en total la suma de de estos componentes al 100%.

Los artículos moldeados revestidos según el procedimiento acorde a la invención se pueden emplear como puertas, elementos de fachada, marcos de puertas y ventanas o como piezas constructivas en la construcción de muebles.

A continuación debería representarse la invención en base a algunos experimentos de principio, no debiendo la selección de los ejemplos constituir ninguna limitación de la envergadura de las finalidades de la invención. Muestran sólo como modelo el modo de funcionamiento del procedimiento de revestimiento conforme a la invención, particularmente en referencia a su sencilla ejecutabilidad y el comportamiento adhesivo de la adhesión. La aplicación del adhesivo de fusión puede realizarse de modo convencional en la aplicación del atomizado, con ayuda de cilindros de aplicación, rascadores y similares.

Ejemplos

Revestimiento de Perfiles de PVC de Ventanas

La adhesión de una película multicapa de decoración de ventanas a base de una película acrílica pigmentada con una película transparente e incolora coextrusionada de fluoruro de acril-/polivinilideno como capa superficial (FAST3, Fab. Renolit) con un perfil normalizado de ventana de PVC se llevó a cabo con el adhesivo reactivo de fusión Purmelt QR 5401 del Fab. Henkel. Como cara de adhesión de la película de decoración se utilizó la cara de acrilato. La adhesión se realizó en una máquina normalizada de revestimiento de perfiles, del tipo Friz, tratándose previamente el perfil de PVC con una imprimación 6-B-23 conteniendo disolvente del Fab. Henkel Dorus. La hendidura del rascador de la máquina de revestimiento valió 50 μm , la temperatura del adhesivo de fusión valió 130°C, la temperatura del perfil de PVC valió 55°C. La adhesión se examinó en base a su resistencia al descascarillado tras 3 h, 1 día y 7 días de almacenamiento en clima normalizado, así como tras envejecimiento (7 días, 70°C con carga de agua). Los resultados se resumen en la siguiente Tabla.

Ejemplo	Pre calentamiento de la Película	Temp. antes del Eyector NIR °C	Temp. tras el Eyector NIR °C	Temp. de Fisura °C	Tratamiento Posterior de la Muestra	Resist. al Descascarillado tras 3h N/20mm	Resist. al Descascarillado tras 24 h N/20mm	Resist. al Descascarillado tras 7 d N/20mm
1 (comparativo)	Sin	-	-	70	sin	14	28 AF	50 AF
2	Sin	-	-	70	30min/60°C	16	46 AF	55 AF
3	Sin	-	-	70	30min/80°C	16	70 AF	80 FR
4	con NIR	61	80	68	sin	25	59 AF	78 FR
5	con NIR	74	83	72	sin	25	54 AF	82 FR
6	con NIR	92	86	77	sin	25	61 AF	84 FR
7	con NIR	46	58	55	sin	14	28 AF	46 AF
AF = rotura de la adhesión para la película								
FR = agrietamiento de la película								
Equipo NIR del Fab. MICOR								

ES 2 271 524 T3

En el Ejemplo 1 (Comparativo) se procedió acorde al estado actual de la técnica, precalentándose sólo el perfil. En los Ejemplos 2 y 3 se llevó a cabo un postratamiento térmico tras la adhesión a 60°C y/o 80°C. En los Ejemplos 4 a 6 se precalentó la película con el equipo NIR de MICOR en el recorrido y se recubrió en línea con adhesivo y después se revisten. Avance de la película en la activación en línea y aplicación de adhesivo: 15 m/min, distancia de la película al eyector NIR: 20 mm

En los ejemplos puede verse, que tanto la activación térmica posterior como también la activación en línea logran mediante el NIR una clara mejora de la resistencia al descascarillado frente al ejemplo comparativo. La prueba 7 muestra, que en el caso de alimentación de energía demasiado baja no se obtiene ningún resultado óptimo. Todos los perfiles adheridos según el procedimiento acorde a la invención muestran tras 7 días de almacenamiento, así como particularmente tras el envejecimiento, altos valores de descascarillado durante el agrietamiento principal (deseable) de la película.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de revestimiento de películas superficiales mono- o multicapa a base de polímeros con una temperatura de transición vítrea superior a 50°C sobre artículos moldeados de cloruro de polivinilo (FVC), polipropileno, copolímeros acrilonitrilo- butadieno-estiro (ABS), madera o aluminio **caracterizado** por los siguientes pasos procedimentales esenciales:

a) cuando resulte apropiado, pretratamiento de la superficie de la película con un limpiador,

b) cuando resulte apropiado, seguido de un tratamiento corona,

c) cuando resulte apropiado, seguido de la aplicación de una imprimación sobre la superficie de la película,

e) aplicación de un adhesivo reactivo de fusión de poliuretano sobre la superficie de la película,

f) cuando resulte apropiado, pretratamiento de las superficies de los artículos moldeados mediante aplicación de imprimación o tratamiento con un limpiador, cuando resulte apropiado, seguido de evaporación de los componentes volátiles cuando resulte apropiado, con suministro de calor, cuando resulte apropiado, seguido de un tratamiento corona o tratamiento a la llama de la superficie del artículo moldeado,

g) montaje de la película sobre los artículos moldeados, cuando resulte apropiado, con presionado, llevándose a cabo una activación térmica de la película, o bien como

d) activación térmica mediante calentamiento con radiación electromagnética, antes de la aplicación del adhesivo de fusión y/o como

h) activación térmica mediante radiación por convección o radiación IR de onda larga o con radiación electromagnética tras el montaje de la película y el artículo moldeado.

2. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1 **caracterizado** porque como paso a) se lleva a cabo un pretratamiento.

3. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1 ó 2 **caracterizado** porque como radiación electromagnética se emplea radiación IR, particularmente la radiación de los infrarrojos próximos (NIR) en el rango de longitudes de onda de 0,7 a 1,5 μm .

4. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1 o 2 **caracterizado** porque como radiación electromagnética se emplean radiofrecuencias en el rango de 30 a 100 MHz.

5. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1 o 2 **caracterizado** porque como radiación electromagnética microondas en el rango de frecuencias de 400 MHz a 3 GHz.

6. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1 a 5 **caracterizado** porque tras el montaje de la película sobre los artículos moldeados se lleva a cabo una activación térmica.

7. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1 a 6 **caracterizado** porque como adhesivo de fusión se aplica un adhesivo reactivo de poliuretano, que comprende:

a) del 95 al 3% en peso de un producto de reacción de un primer poliisocianato y un polímero de monómeros etilénicamente insaturados con un peso molecular inferior a 60.000, presentando este polímero grupos hidrógeno activos;

b) del 5 al 90% en peso de por lo menos un prepolímero del poliuretano con libres grupos isocianato, elaborados a partir de por lo menos un poliol del grupo de los dioles de poliéter, trioles de poliéter, polioles de poliéter, polioles aromáticos y sus mezclas, así como por lo menos un segundo poliisocianato, que puede ser idéntico o diferente del primer poliisocianato; y

c) del 0 al 40% en peso de por lo menos un aditivo del grupo de los catalizadores, aglutinantes, plastificantes, cargas, pigmentos, estabilizadores, promotores de la adhesión, rectificadores reológicos y mezclas de los mismos, y a saber, que la suma de a), b) y c) ascienda en total al 100% en peso.

8. Empleo de artículos moldeados revestidos elaborados acorde a la Reivindicación 1 a 6 para puertas, elementos de fachada, marcos de puertas y ventanas o en la construcción de muebles.