



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 065**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07729353 .8**

96 Fecha de presentación : **22.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2029679**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Procedimiento para recubrir superficies de plástico o metal.**

30 Prioridad: **30.05.2006 EP 06114689**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2010

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Pfistner, Heike;**
Fechtenkötter, Andreas;
Mähling, Frank-Olaf;
Witteler, Helmut;
Dietsche, Frank;
Fassbender, Stefan y
Simon, Claudia

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

ES 2 333 065 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

Procedimiento para recubrir superficies de plástico o metal.

5 La presente invención comprende un procedimiento para recubrir superficies de plástico o metal en, al menos, dos pasos, caracterizado porque, en un paso, se trata la superficie de plástico o metal correspondiente con una dispersión acuosa, que contiene

10 (A) al menos, un copolímero de etileno con un peso molecular M_n en el rango de 2.000 a 20.000 g/mol, seleccionado entre aquellos copolímeros de etileno que, en tanto comonomeros polimerizados, contienen:

(a) 15,5 a 19,9% en peso de, al menos, un ácido carboxílico C_3 - C_{10} insaturado etilénicamente y

(b) 80,1 a 84,5% en peso de etileno,

15 (B) al menos, una base,

y porque luego, en, al menos, otro paso, se provee a la correspondiente superficie de metal o plástico con, al menos, otra capa.

20 Si las superficies como, por ejemplo, superficies de plástico o metal, son provistas de un revestimiento, por ejemplo, un revestimiento de barniz o un revestimiento de color que debe producir un efecto estético bello, en muchos casos la superficies de plástico o metal correspondiente no se reviste directamente con barniz o color, sino que se la provee primero de una primera capa también denominada base o primario. Los primarios o bases deben cumplir, a su vez, diferentes funciones. Deben mejorar la adherencia del barniz o el color en el metal o el plástico y evitar, por ejemplo, un ligero desconchado. Además, frecuentemente se alcanza una protección de la superficie de plástico o metal a través del primario o base o, al menos, se la mejora notablemente.

30 En el pasado, las formulaciones utilizadas para las bases en muchos casos contenían compuestos de metales pesados como, por ejemplo, compuestos de Cr (VI). Pero se desea evitar el uso de tales formulaciones por motivos de protección de la salud. También la base en base a minio de plomo es rechazada en muchos casos por motivos toxicológicos, especialmente, si se trata de revestimientos que pueden entrar en contacto con alimentos.

35 El objetivo es presentar un procedimiento para recubrir superficies de plástico o metal a través del cual se obtienen superficies de plástico o metal protegidas contra la corrosión, con una calidad de superficie elevada, que, al mismo tiempo, presenten una elevada dureza y pueden entrar en contacto con alimentos. Además, el objeto es presentar formulaciones mediante las cuales se puedan revestir bien las superficies de plástico o metal.

40 Correspondientemente, se halló el procedimiento definido al comienzo. Además se hallaron dispersiones acuosas con las cuales se puede realizar, de modo especialmente bueno, el procedimiento acorde a la invención, así como un procedimiento para la obtención de de las dispersiones acordes a la invención. Además se hallaron copolímeros de etileno con los cuales se puede realizar muy bien el procedimiento acorde a la invención.

45 El procedimiento definido al comienzo parte de la base de superficies de plástico o metal. Las superficies de plástico o metal por revestir acorde a la invención pueden ser estructuradas, es decir, en el sentido de la presente invención, presentar elevaciones o cavidades regulares o irregulares, o ser, preferentemente, lisas, asimismo, se entiende por liso que a simple vista no se puede reconocer una estructuración. Las superficies de plástico o metal por revestir acorde a la invención pueden ser rectas o curvas y presentar cualquier geometría de superficie. Por ejemplo, también son adecuadas las películas de metal, especialmente, las películas de aluminio.

50 Las superficies metálicas por revestir acorde a la invención pueden ser de metal noble, por ejemplo, de cobre o plata, o de un metal no noble, asimismo, las aleaciones también se cuentan bajo el término metal. Las superficies metálicas acordes a la invención pueden ser, por ejemplo, de hierro, aluminio, níquel, cobalto, cromo, titanio, vanadio y, especialmente, de acero, también de acero inoxidable y acero V2A, además, de metal no ferroso, noble o no, como, por ejemplo, plata, latón, bronce, oro o cobre.

55 Superficies de plástico por revestir acorde a la invención pueden ser, por ejemplo, de termoplástico. Los plásticos adecuados son, especialmente, polietileno, polipropileno, poliestireno y copolímeros de estireno, por ejemplo, ASA, especialmente, en forma de películas.

60 En un modo de ejecución especial de la presente invención, en el caso de la superficie de plástico o metal por revestir, acorde a la invención, se trata de una película rígida de metal, especialmente, de aluminio, o de plástico.

65

ES 2 333 065 T3

Para llevar a cabo el procedimiento acorde a la invención, se trata la superficie de plástico o metal correspondiente en un paso, con una dispersión acuosa que contiene:

(A) al menos, un copolímero de etileno con un peso molecular M_n en el rango de 2.000 a 20.000 g/mol, seleccionado entre aquellos copolímeros de etileno que, en tanto comonómeros polimerizados, contienen:

(a) 15,5 a 19,9% en peso de, al menos, un ácido carboxílico C_3 - C_{10} insaturado etilénicamente y

(b) 80,1 a 84,5% en peso de etileno,

en el marco de la presente invención, también denominado copolímero de etileno (A), y

(B) al menos, una base,

y luego, en, al menos, otro paso, se provee la correspondiente superficie de metal o plástico de, al menos, otra capa.

Como dispersión acuosa se puede utilizar, a su vez, una emulsión o suspensión acuosa.

El copolímero de etileno (A) presenta un peso molecular M_n en el rango de 2.000 a 20.000 g/mol, preferentemente, de 3.500 a 15.000 g/mol, determinable, por ejemplo, a través de cromatografía de permeación de gel (GPC).

El copolímero de etileno (A) se selecciona como un copolímero de etileno que, en tanto comonómero polimerizado, contiene:

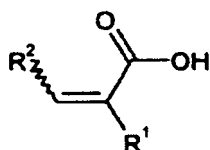
(a) 15,5 a 19,9% en peso, preferentemente, 16 a 19% en peso de, al menos, un ácido carboxílico insaturado etilénicamente y

(b) 80,1 a 84,5% en peso, preferentemente, 81 a 84% en peso de etileno,

siempre en relación a todo el copolímero de etileno (A) por utilizar.

Por comonómeros polimerizados se entiende, a su vez, las proporciones de comonómeros que están incorporados molecularmente en el copolímero de etileno (A).

Preferentemente, se selecciona como ácido carboxílico insaturado etilénicamente (a) se selecciona, al menos, un ácido carboxílico de la fórmula general I,



en la cual las variables se definen del siguiente modo:

R^1 y R^2 son iguales o diferentes.

R^1 se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1 - C_{10} no ramificado o de cadena ramificada, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; de modo especialmente preferido, alquilo C_1 - C_4 como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo, especialmente, metilo;

R^2 se selecciona entre alquilo C_1 - C_{10} no ramificado o de cadena ramificada, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; de modo especialmente preferido, alquilo C_1 - C_4 como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo, especialmente, metilo y, de modo especialmente preferido, hidrógeno;

En un modo de ejecución de la presente invención, R^1 es hidrógeno o metilo. De modo especialmente preferido, R^1 es metilo.

ES 2 333 065 T3

En un modo de ejecución de la presente invención, R^1 es hidrógeno o metilo y R^2 , hidrógeno.

De modo especialmente preferido, se utiliza ácido carboxílico insaturado etilénicamente de la fórmula general I, ácido metacrílico.

5

Si se desea utilizar múltiples ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente para la obtención de copolímero de etileno (A), entonces se pueden utilizar dos ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente diferentes de la fórmula general I, por ejemplo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

10 En un modo de ejecución de la presente invención el copolímero de etileno (A) puede contener uno o múltiples comonómeros (c) polimerizados, por ejemplo, isobuteno, estírol, uno o múltiples alquilésteres C_1 - C_{10} o ω -hidroxi- C_2 - C_{10} -alquiléster de un ácido carboxílico C_3 - C_{10} insaturado etilénicamente, por ejemplo, metilactilato, etilactilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-butilacrilato, 2-hidroxietil-(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato o n-butilmetacrilato.

15 En un modo de ejecución de la presente invención, el copolímero de etileno (A) contiene, en total, hasta 10% en peso de uno o múltiples comonómeros (c) polimerizados, en relación a la suma de (a) y (b).

En otro modo de ejecución preferido de la presente invención el copolímero de etileno (A) no contiene otro comonómero (c) polimerizado.

20

El copolímero de etileno (A) presenta una tasa de flujo de fundido (MFR) en el rango de 1 a 150 g/10 min, preferentemente, 5 a 15 g/10 min, de modo especialmente preferido, 8 a 12 g/10 min, medido a 160°C y con una carga de 325 g acorde a EN ISO 1133.

25 En un modo de ejecución de la presente invención, el copolímero de etileno (A) puede presentar un índice de acidez en el rango de 100 a 150 mg KOH/g de cera, preferentemente, de 115 a 130 mg KOH/g de cera, determinado acorde a DIN EN 2114.

30 En un modo de ejecución de la presente invención, el copolímero de etileno (A) presenta una viscosidad cinemática del fluido η_{110}° , al menos, 5.000 mm²/s, preferentemente, de, al menos, 10.000 mm²/s, determinado a 120°C.

En un modo de ejecución de la presente invención, el intervalo de fusión del copolímero de etileno (A) se encuentra en el rango de 60 a 110°C, preferentemente, en el rango de 65 a 90°C, determinado por DSC según DIN 51007.

35 En un modo de ejecución de la presente invención, el intervalo de fusión del copolímero de etileno (A) puede ser amplio y corresponder a un intervalo de temperatura de, al menos, 7 a, como máximo, 20°C, preferentemente, de, al menos, 10°C y, como máximo, 15°C.

40 En otro modo de ejecución de la presente invención, el punto de fusión de copolímero de etileno (A) es preciso y el intervalo de temperatura es de menos de 2°C, preferentemente, de menos de 1°C, determinado según DIN 51007.

En un modo de ejecución de la presente invención, la densidad del copolímero de etileno (A) se encuentra en el rango de 0,89 a 1,10 g, preferentemente, en el rango de 0,92 a 0,99 g, determinado según DIN 53479.

45 Los copolímeros de etileno (A) pueden ser copolímeros alternados o, preferentemente, copolímeros estadísticos.

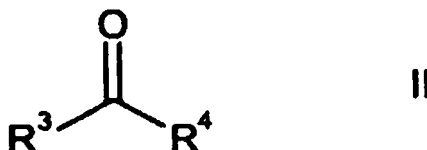
50 Los copolímeros de etileno (A) utilizados acorde a la invención, de etileno (b) y ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente (a) y, eventualmente, otros comonómeros (c) pueden obtenerse, ventajosamente, a través de copolimerización iniciada radicalmente en condiciones de alta presión, por ejemplo, en autoclaves de alta presión o en reactores de alta presión, preferentemente, en combinación de autoclaves de alta presión agitados y reactores de alta presión. Los autoclaves de alta presión agitados en sí son conocidos, puede hallarse una descripción en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia Ullmann de química industrial, 5. edición, palabras clave: Waxes (ceras), tomo A 28, página 146 y siguientes, Editorial Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996. En su caso, la relación longitud/diámetro se presenta en intervalos de 5:1 a 30:1, preferentemente, de 10:1 a 20:1. Los reactores de alta presión, que también se pueden utilizar, también se encuentran en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. edición, palabras clave: Waxes (ceras), tomo A 28, página 146 y siguientes, Editorial Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996.

60 Las condiciones adecuadas para la copolimerización son 500 a 4000 bar, preferentemente, 1500 a 2500 bar. Las condiciones de este tipo también se denominarán, en adelante, alta presión. La temperatura de reacción se encuentra, en general, en los 170 a 300°C, preferentemente, en el rango de 195 a 280°C.

65

ES 2 333 065 T3

La copolimerización puede realizarse en presencia de un regulador. Como regulador se utiliza, por ejemplo, hidrógeno o, al menos, un aldehído alifático o, al menos, una cetona alifática de la fórmula general II



o sus mezclas.

A su vez, los radicales R^3 y R^4 son iguales o diferentes, y se seleccionan entre hidrógeno; alquilo C_1 - C_6 como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, de modo especialmente preferido, alquilo C_1 - C_4 como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo; Cycloalkilo C_3 - C_{12} como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y dodecilo; se prefieren el ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

En un modo de ejecución especial los radicales R^3 y R^4 están unidos entre sí de manera covalente, formando un anillo de 4 a 13 eslabones. R^3 y R^4 pueden ser, conjuntamente, por ejemplo: $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_7-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ o $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

Ejemplos de reguladores adecuados son, además, compuestos alquilaromáticos, por ejemplo, tolueno, etilbenzol o uno o múltiples isómeros del xileno. Ejemplos de reguladores adecuados son, además, parafinas como, por ejemplo, isododecano (2,2,4,6,6-pentametilheptano) o isooctano.

Como iniciadores para la polimerización radical pueden utilizarse los iniciadores radicales usuales, por ejemplo, peróxidos orgánicos, oxígeno o azocompuestos. También son adecuadas las mezclas de iniciadores radicales.

Los peróxidos adecuados, seleccionados entre sustancias adquiribles en el mercado, son, por ejemplo peróxido de didecanoilo, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, tert.-amilperoxi-2-etilhexanoato, tert.-amilperoxipivalato, tert.-butilperoxipivalato, peróxido de dibenzoilo, tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato, tert.-butilperoxidietilacetato, tert.-butilperoxidietilisobutirato, 1,4-di(tert.-butilperoxycarbonilo)-ciclohexano como mezclas isómeras, tert.-butilperisononanoato 1,1-di-(tert.-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-(tert.-butilperoxi)-ciclohexano, peróxido de metil-isobutilcetona, tert.-butilperoxiisopropilcarbonato, 2,2-di-(tert.-butilperoxi)butano o tert.-butilperoxiacetato; tert.-butilperoxibenzoato, peróxido de di-tert.-amilo, peróxido de dicumilo, los isómeros di-(tert.-butilperoxiisopropil) benzoles, 2,5-dimetil-2,5-di-tert.-butilperoxihexano, tert.-butilcumilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilperoxi)-hex-3-ino, ditert.-butilperóxido, 1,3-diisopropilbenzolmonohidroperóxido, cumolhidroperóxido o tert.-butilhidroperóxido; o peróxidos de cetona, dímeros o trímeros, conocidos por la patente EP-A 0 813 550.

Como peróxidos son especialmente adecuados: di-tert.-butilperóxido, tert.-butilperóxipivalato, tert.-amilperóxipivalato, tert.-butilperóxisononanoato o peróxido de dibenzoilo, o sus mezclas. Como azocompuesto se puede mencionar, a modo de ejemplo, el azobisisobutironitrilo ("AIBN"). Los iniciadores radicales se dosifican en cantidades usuales para las polimerizaciones.

Numerosos peróxidos orgánicos adquiribles en el mercado se mezclan con los denominados flegmatizadores, antes de ser comercializados, para hacerlos más maniobrables. Como flegmatizadores son adecuados, por ejemplo, aceite blanco o hidrocarburos, especialmente, isododecano. En las condiciones de polimerización a alta presión, tales flegmatizadores pueden tener un efecto regulador del peso molecular. En el sentido de la presente invención, se debe entender, por el uso de reguladores del peso molecular, el uso adicional de otros reguladores de peso molecular más allá del uso de los flegmatizadores.

La proporción de los comonómeros (a), (b) y, eventualmente, (c), en la dosificación, usualmente no se corresponde, exactamente, con la relación de las unidades en copolímero de etileno (A), porque los ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente en general son incorporados más fácilmente al copolímero de etileno (A) que el etileno.

Los comonómeros (a), (b) y, eventualmente, (c), usualmente son dosificados juntos o por separado.

Los comonómeros (a), (b) y, eventualmente, (c), pueden ser comprimidos a la presión de polimerización en un compresor. En otro modo de ejecución del procedimiento acorde a la invención, los comonómeros primero son llevados mediante una bomba a una presión elevada, de, por ejemplo, 150 a 400 bar, preferentemente, de 200 a 300 bar y, especialmente, de 260 bar y luego, con un compresor, a la presión de polimerización en sí.

La copolimerización puede ser realizada, opcionalmente, en presencia y en ausencia de disolventes, asimismo, los aceites minerales, el aceite blanco y otros solventes presentes en el reactor durante la polimerización y utilizados para la flegmatización del o de los iniciadores radicales, no se consideran solventes en el sentido de la presente invención. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, tolueno, isododecano, isómeros del xileno.

La dispersión acuosa utilizada en el primer paso del procedimiento acorde a la invención contiene, además, al menos, una base (B). En el caso de la base (B), se puede tratar, por ejemplo, de una sal básica de metales alcalinos. Como ejemplos de sales básicas de metales alcalinos mencionaremos sales básicas de potasio y, especialmente, sodio, se prefieren el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio, el carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de hidrógeno de sodio, carbonato de hidrógeno de potasio. Preferentemente, en el caso de la base (B) se trata de bases volátiles, de modo especialmente preferido, de aminas, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, N-metildietanolamina, 1-amino-2-propanol, N,N-dimetiletanolamina, dietilentriamina, etilendiamina, tetraetilenpentamina y, de modo especialmente preferido, de amoníaco.

En un modo de ejecución de la presente invención en el caso de la base (B) se trata de una mezcla de, al menos, dos bases, especialmente, de una mezcla de, al menos, un hidróxido de metales alcalinos, por ejemplo, hidróxido de potasio o, especialmente, hidróxido de sodio y amoníaco o una amina orgánica como etanolamina, dietanolamina, N-metildietanolamina, 1-amino-2-propanol, dietilentriamina, etilendiamina o tetraetilenpentamina.

La dispersión acuosa utilizada en el primer paso del procedimiento acorde a la invención, contiene, en un modo de ejecución de la presente invención, tanta base (B), que la dispersión correspondiente presenta un valor de pH en el rango de 7 a 10, preferentemente, de 8 a 9,5.

En un modo de ejecución de la presente invención, la dispersión acuosa utilizada en el primer paso puede presentar una proporción de sustancias sólidas en el rango de 5 a 45%, preferentemente, de, al menos, 10% y de modo especialmente preferido, en el rango de 15 a 30%.

En un modo de ejecución de la presente invención, la dispersión acuosa utilizada en el primer paso contiene uno o múltiples aditivos (C), por ejemplo, uno o múltiples carboxilatos, por ejemplo, sales del ácido cítrico, del ácido dextrotartárico, del ácido acético o del ácido oxálico, uno o múltiples agentes filmógenos o uno o múltiples antioxidantes o partículas de sustancias sólidas, por ejemplo, se pueden utilizar:

- Diatomeas, productos naturales que se obtienen por la calcinación de diatomita. Los componentes principales son modificaciones amorfas de SiO_2 , acompañadas de óxidos de aluminio, óxidos de hierro y otros elementos, así como sus compuestos de silicatos.
- Perlitas, arcillas expansivas seleccionadas, calcinadas, molidas, de origen volcánico (riolitas). Su estructura es escamosa y químicamente se describe como un silicato de sodio, potasio y/o de aluminio.
- Bentonita, montmorilonita, minerales arcillosos con una capacidad muy elevada de expansión y adsorción.
- Materiales sintéticos, como partículas reticuladas de polímeros.

Preferentemente, las partículas de carbonato o silicato, especialmente, el carbonato de potasio y los silicatos estratificados, por ejemplo, bentonita o montmorilonita son utilizados para la regulación de las características tribológicas (valores de fricción) o para la regulación de la permeabilidad de oxígeno, por ejemplo, talco o mica.

Otros aditivos adecuados son pigmentos de protección contra la corrosión, especialmente, sales de Zn o inhibidores orgánicos de corrosión. Además, también pueden agregarse aditivos que prolonguen el recorrido de difusión del oxígeno a causa de su relación aspectual dentro del barniz, por ejemplo, talco o mica, también en forma de superficie límite modificada.

Ejemplos de antioxidantes adecuados son ácido ascórbico, fenoles estéricamente impedidos, por ejemplo 2,6-di-tert.-butil-para-hidroxitolueno e hidroquinona así como derivados de la hidroquinona, especialmente, monometiléter de hidroquinona.

Ejemplos de agentes filmógenos seleccionados entre alcoholes, éteres y ésteres de ácidos grasos pueden tomarse de la farmacopea alemana (DAB).

En un modo de ejecución de la presente invención, la dispersión utilizada en el primer paso no contiene emulsionante, es decir, es libre de emulsionantes. Se entiende por emulsionantes los compuestos de acción superficial catiónicos, aniónico, zwitteriónicos y, especialmente, no iónicos, por ejemplo sales de amonio de aminas con, al menos, un grupo alquilo C_{10} - C_{40} , sales de sodio o de potasio de alquilsulfatos C_{10} - C_{40} o alquilsulfonatos C_{10} - C_{40} o alquilbenzolsulfonatos C_8 - C_{30} , sales de sodio o de potasio de alcanos dos a veinte veces alcoxilados C_5 - C_{20} , sales de sodio o potasio de ácidos grasos naturales o sintéticos, mono o poliinsaturados o saturados, esterquats, y oxoalcoholes o alcoholes grasos alcoxilados una o cien veces. Se entiende, por "sin emulsionante" o libre de emulsionante que la proporción de los compuestos mencionados en las formulaciones acuosas utilizadas acorde a la invención es inferior a 0,1% en peso y, preferentemente, se halla debajo del límite de determinación.

ES 2 333 065 T3

Además, las dispersiones utilizadas acorde a la invención contienen agua, que, preferentemente, está desionizada, es decir, ha sido purificada por destilación o mediante un intercambiador iónico.

5 En un modo de ejecución de la presente invención, las superficie de plástico o metal son tratadas con una dispersión acuosa que contiene copolímero de etileno (A) y una base (B), por inmersión, rociado, pulverizado, pintado, racleado, laminado o laqueado electroforético.

10 Si se desea provocar el revestido acorde a la invención por inmersión, el revestido se lleva a cabo a una temperatura del baño de inmersión correspondiente en el rango de 15 a 90°C, preferentemente, de 70°C y de modo especialmente preferido, de 20 a 50°C. Para ello se puede calentar el baño de inmersión que contiene una formulación con copolímero de etileno (A) y una base (B). Si, acorde a la invención, se desean revestir elementos que presentan una superficie de plástico o metal, también se puede regular la temperatura elevada automáticamente, sumergiendo el metal correspondiente caliente en el baño de inmersión que contiene una formulación con copolímero de etileno (A) y una base (B).

15 Si se desea llevar a cabo el procedimiento acorde a la invención por rociado, pulverizado, pintado, racleado, laminado o laqueado electroforético, se puede trabajar, preferentemente, a una temperatura en el rango de 15 a 40°C, preferentemente, de 20 a 35°C.

20 El procedimiento acorde a la invención puede ser ejecutado de modo discontinuo o, preferentemente, continuo. En el caso del procedimiento discontinuo se puede tratar, por ejemplo, de un procedimiento de inmersión para artículos en los cuales el artículo puede pender en estructuras o hallarse como material suelto en tambores perforados. Un procedimiento continuo es especialmente adecuado para el tratamiento de metales de cinta. El metal de cinta es, en este caso, conducido por una tina o un dispositivo de rociado con una formulación que contiene el copolímero acorde a la invención, así como, opcionalmente, por otras estaciones de tratamiento previo y posterior.

En una variante del procedimiento acorde a la invención, la superficie de metal o polímero es tratada según un principio de cinta continua.

30 Tras la aplicación en sí de la formulación acuosa que contiene copolímero de etileno (A) y la base (B), se realiza el secado. El secado puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, por evaporación simple de los componentes volátiles en el aire a temperatura ambiente.

35 Al secado también puede contribuir un aditivo adecuado y/o medidas auxiliares adecuadas, por ejemplo, por calentamiento y/o pasaje de flujos de gas, especialmente, flujos de aire, especialmente, por secado en un canal de secado. El secado también puede ser mejorado mediante un radiador IR. Ha demostrado ser adecuado para el secado, una temperatura de 40°C a 160°C, preferentemente, de 50°C a 150°C y, de modo especialmente preferido, de 70°C a 130°C. La temperatura es la temperatura sobre la superficie de plástico o metal, la temperatura de secado eventualmente debe regulada por encima de ello. A su vez, en el caso de que se trate una superficie de plástico, la temperatura se regula de modo tal que se halle, al menos, 5°C por debajo de la temperatura de ablandamiento del plástico correspondiente.

40 Antes del secado en sí se puede dejar escurrir el objeto para eliminar la formulación excedente. Si en el caso de la superficie de plástico o metal revestida se trata de chapas o películas de metal o plástico, la formulación excedente se puede extraer por aplastamiento o por racleado.

45 Es posible enjuagar la superficie de plástico o metal tras el tratamiento acorde a la invención, pero antes del secado, con un líquido de limpieza, especialmente, con agua, para eliminar los excedentes de la formulación utilizada de la superficie de plástico o metal tratada acorde a la invención. Luego se efectúa el secado.

50 También es posible llevar a cabo el secado según un proceso “no-rinse” (sin enjuague). Directamente tras la aplicación de la formulación que contiene copolímero de etileno (A) y la base (B), se efectúa el secado sin un enjuague previo en un horno de secado.

55 Gracias al tratamiento de las superficies de plástico o metal con la dispersión acuosa que contiene copolímero de etileno (A) y la base (B), al menos partes del copolímero de etileno (A) así como, eventualmente, otros componentes de la formulación acuosa son absorbidos por la superficie de plástico o metal física o químicamente, de modo que se genera una unión sólida entre la superficie de plástico o metal y el copolímero de etileno (A).

60 En un modo de ejecución de la presente invención, el copolímero de etileno (A) es aplica con un espesor de la capa de 50 nm a 50 μ m, preferentemente, de 100 nm a 10 μ m, de modo especialmente preferido, de 300 nm a 5 μ m. En este caso se trata de los valores del copolímero de etileno (A) tras el secado.

Para la realización del procedimiento acorde a la invención, posteriormente se provee la capa de plástico o metal tratada con un copolímero de etileno (A) en, al menos, otro paso, con, al menos, otra capa.

65 Para ello se puede repetir, por ejemplo, el primer paso, descrito anteriormente.

En otro modo de ejecución de la presente invención, en el segundo paso del procedimiento acorde a la invención se aplica otra capa o múltiples otras capas diferentes de la del primer paso. En el caso de la capa o las capas en el segundo paso puede tratarse, por ejemplo, de una o múltiples capas de barniz, conocidas como tales y compuestas por componentes usuales para capas de barniz. Por ejemplo, se puede tratar de capas de barniz que con un color o efecto determinados. Los barnices típicos cuya composición así como el orden de sus capas en el caso de múltiples capas de barniz, son en sí conocidos. Se puede observar que el revestimiento acorde a la invención puede ser cubierto con barnices usuales en el mercado.

En una variante especial del procedimiento acorde a la invención, antes del tratamiento con la dispersión acuosa que contiene copolímero de etileno (A) y la base (B), se llevan a cabo uno o múltiples pasos de tratamiento previo.

A los fines del tratamiento previo, la superficie de plástico o metal que se desea tratar, acorde a la invención, con la dispersión acuosa que contiene el copolímero de etileno (A) y la base (B), especialmente, las superficies de metal, pueden ser tratadas previamente, por ejemplo, limpiadas, especialmente, quitando los restos de grasa y/o aceite. En muchos modos de ejecución, el desengrasado también comprende uno o múltiples pasos previos de limpieza. Tras el paso de limpieza que eventualmente se lleva a cabo, se retira la suciedad formada por la grasa o el aceite, que puede estar formada, por ejemplo, por manchas o una capa de aceite o grasa en el paso de limpieza en sí, mediante, al menos, un baño de limpieza, por ejemplo, por inmersión o mediante un agente limpiador que se aplica sobre la superficie de plástico o metal por limpiar, que se puede rociar, verter o pulverizar mediante, por ejemplo, una manguera, sobre la superficie de plástico o metal por limpiar. Los restos del baño de limpieza, o de los agentes limpiadores, pueden ser retirados, posteriormente, por ejemplo, mediante uno o múltiples baños sucesivos de enjuague, y finalmente, la superficie de plástico o metal es secada. Los baños de desengrasado deben ser evacuados en intervalos regulares. Para evacuarlos se separa la grasa o el aceite acumulados en el baño de desengrasado de la fase acuosa, en otro paso de trabajo. Debido a la presencia de tensioactivos en el baño de desengrasado se requiere de químicos adicionales para la limpieza (desemulsionadores, divisores) como agentes auxiliares. Los detalles para el desengrasado de metales así como las formulaciones y aparatos adecuados están descritos, por ejemplo, bajo la palabra clave "Metals, Surface Treatment" (tratamiento de superficie de metales), en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000, Editorial Wiley-VCH GmbH, Weinheim, Alemania.

En un modo de ejecución, el desengrasado se efectúa con un baño acuoso de limpieza o desengrasado, preferentemente, en un baño de limpieza alcalino o en un baño de desengrasado alcalino que contiene como tensioactivo uno o múltiples alcoholes grasos sulfatados polialcoxilados o uno o múltiples fenoles sulfatados polialcoxilados, por ejemplo, con un peso molecular Mn respectivo en el área de 800 a 3000 g/mol, en una concentración que se puede hallar, por ejemplo, en el rango de 0,01 a 20% en peso, preferentemente, 0,02 a 10% en peso y, de modo especialmente preferido, al menos 0,1% en peso. El baño de limpieza o desengrasado puede presentar, por ejemplo, un valor de pH en el área de 8 a 14, preferentemente, de 9, y de modo especialmente preferido, de 11 a 13.

Los baños de limpieza o desengrasado, especialmente, los baños de limpieza o desengrasado alcalinos, pueden presentar una temperatura en el rango de 10 a 80°C.

La limpieza o el desengrasado pueden llevarse a cabo, por ejemplo, a lo largo de un periodo de tiempo en el rango de 0,1 a 30 segundos.

Otro objeto de la presente invención son las superficies de plástico o metal, que se pueden obtener según el procedimiento acorde a la invención. Las superficies de plástico o metal acordes a la invención se caracterizan, en general, por una calidad de superficie muy buena, una elevada dureza y, en los casos en que se hubiera aplicado, en un segundo paso, una o múltiples capas de barniz, por una excelente adherencia del barniz.

En un modo de ejecución especial de la presente invención, en el caso de la superficie de plástico o metal acorde a la invención, se trata de una película rígida de revestida, especialmente, de plástico o de metal. Las películas rígidas revestidas acorde a la invención, de plástico o metal, se pueden procesar, por ejemplo, obteniendo empaques blister para alimentos o productos farmacéuticos, por ejemplo, pastillas o supositorios.

Otro objeto de la presente invención son las dispersiones acuosas con un valor de pH en el rango de 7 a 11, preferentemente, 8 a 9,5, que contienen:

(A) al menos, un copolímero de etileno con un peso molecular Mn en el rango de 2.000 a 20.000 g/mol, preferentemente, 3.500 bis 15.000 g/mol seleccionado entre aquellos copolímeros de etileno que, en tanto comonomeros polimerizados, contienen:

(a) 15,5 a 19,9% en peso, preferentemente, 16 a 19% en peso de ácido metacrílico y

(b) 80,1 a 84,5% en peso, preferentemente, 81 a 84% en peso de etileno,

(B) al menos, una base, seleccionada de sales básicas de metales alcalinos, preferentemente, un hidróxido de metales alcalinos, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio y, de modo especialmente preferido, amoníaco.

ES 2 333 065 T3

En un modo de ejecución de la presente invención, las dispersiones acuosas acordes a la invención no contienen emulsionante. Los emulsionantes fueron definidos anteriormente.

En un modo de ejecución de la presente invención, un copolímero de etileno (A) presenta una tasa de flujo de fundido (MFR) en el rango de 1 a 150 g/10 min, preferentemente, 5 a 15 g/10 min, de modo especialmente preferido, 8 a 12 g/10 min, medido a 160°C y con una carga de 325 g acorde a EN ISO 1133.

Las características físicas restantes de los copolímeros de etileno (A) utilizados en las dispersiones acuosas acordes a la invención están descritas anteriormente.

Las dispersiones acuosas acordes a la invención son especialmente adecuadas para la realización del procedimiento acorde a la invención.

Otro objeto de la presente invención es el procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas acordes a la invención, también denominado procedimiento de dispersión acorde a la invención.

Para la realización del procedimiento de dispersión acorde a la invención se mezcla

(A) al menos, un copolímero de etileno con un peso molecular Mn en el rango de 2.000 a 20.000 g/mol, preferentemente, 3.500 bis 15.000 g/mol seleccionado entre aquellos copolímeros de etileno que, en tanto comonomeros polimerizados, contienen:

(a) 15,5 a 19,9% en peso, preferentemente, 16 a 19% en peso de ácido metacrílico y

(b) 80,1 a 84,5% en peso, preferentemente, 81 a 84% en peso de etileno,

(B) y, al menos, una base, seleccionada de sales básicas de metales alcalinos, preferentemente, un hidróxido de metales alcalinos, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio y, de modo especialmente preferido, amoníaco, y agua, a una temperatura superior al punto de fusión del copolímero de etileno (A).

Para la realización del procedimiento de dispersión acorde a la invención, se parte de uno o múltiples de los copolímeros de etileno (A) descritos. Estos son colocados en un recipiente, por ejemplo, un émbolo, un autoclave o una caldera y se calienta el o los copolímeros de etileno (A), se agrega agua y una o múltiples bases (B), eventualmente, otros aditivos (C), asimismo, el orden de la adición de agua y la adición de la base (B) así como otras sustancias auxiliares (C) es opcional. Si la temperatura deseada se halla por encima de los 100°C, es ventajoso trabajar a alta presión y seleccionar correspondientemente el recipiente. Se homogeniza la emulsión o dispersión obtenida, por ejemplo, a través de agitación mecánica o neumática o por sacudida. Ventajosamente, se la calienta hasta alcanzar una temperatura por encima del punto de fusión del o de los copolímeros de etileno (A). Ventajosamente, se la calienta a una temperatura que se halla, al menos, 10°C, de modo especialmente ventajoso, a una temperatura 30°C por encima del punto de fusión del o de los copolímeros de etileno (A).

Si se utilizan múltiples diferentes copolímeros de etileno (A), el calentamiento se efectúa hasta alcanzar una temperatura que esté por encima del punto de fusión del copolímero de etileno (A) que se funde a la mayor temperatura. Ventajosamente, si se utilizan múltiples diferentes copolímeros de etileno (A), el calentamiento se efectúa hasta alcanzar una temperatura que esté, al menos, 10°C por encima del punto de fusión del copolímero de etileno (A) que se funde a la mayor temperatura. De modo especialmente ventajoso, si se utilizan múltiples diferentes copolímeros de etileno (A), el calentamiento se efectúa hasta alcanzar una temperatura que esté, al menos, 30°C por encima del punto de fusión del copolímero de etileno (A) que se funde a la mayor temperatura.

Posteriormente, se deja enfriar la dispersión acuosa acorde a la invención obtenida de ese modo.

Las dispersiones acuosas obtenidas acorde al procedimiento de dispersión acorde a la invención se caracterizan por una buena estabilidad de almacenamiento y se pueden utilizar muy bien en el procedimiento de dispersión acorde a la invención.

Otro objeto de la presente invención es el copolímero de etileno con un peso molecular Mn en el rango de 2.000 a 20.000 g/mol, preferentemente, de 3.500 a 15.000 g/mol y una tasa de flujo de fundido (MFR) en el rango de 5 a 15 g/10 min, medido a 160°C y con una carga de 325 g acorde a EN ISO 1133, que, en tanto comonomero polimerizado, contiene:

(a) 15,5 a 19,9% en peso, preferentemente, 16 a 19% en peso de ácido metacrílico y

(b) 80,1 a 84,5% en peso, preferentemente, 81 a 84% en peso de etileno,

en forma de ácido libre, o neutralizado parcial o totalmente.

ES 2 333 065 T3

Para la neutralización del copolímero de etileno acorde a la invención se puede utilizar un hidróxido de metales alcalinos, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o, de modo especialmente preferido, amoníaco, especialmente, como solución acuosa. El copolímero de etileno acorde a la invención puede obtenerse del modo descrito anteriormente.

La presente invención se detalla a partir de ejemplos de trabajo.

Ejemplos de trabajo

I. Obtención del copolímero de etileno acorde a la invención

En un autoclave de alta presión, como el descrito en la literatura (M. Buback *et al.*, Chem. Ing. Tech. 1994, 66, 510), se copolimerizaron etileno y ácido metacrílico. Para ello se introdujo etileno (12,0 kg/h) bajo una presión de reacción de 1700 bar, en un autoclave de alta presión. Separadamente, primero se comprimió la cantidad de ácido metacrílico, indicada en la tabla 1, hasta alcanzar una presión intermedia de 260 bar y, posteriormente se suministró continuamente, mediante otro compresor, bajo una presión de reacción de 1700 bar, al autoclave de alta presión. Separadamente, la cantidad solución iniciadora indicada en la tabla 1, que consiste en tert.-amilperoxipivalato (en isododecano, para la concentración, véase la tabla 1) se suministró continuamente, bajo una presión de reacción de 1700 bar, al autoclave de alta presión. Separadamente, primero se comprimió la cantidad de regulador, que consiste en propionaldehído en isododecano, para la concentración, véase la tabla 1, hasta alcanzar una presión intermedia de 260 bar y, posteriormente se suministró continuamente, mediante otro compresor, bajo una presión de reacción de 1700 bar, al autoclave de alta presión. La temperatura de reacción fue de, aproximadamente, 210°C (véase tabla 1). El copolímero de etileno acorde a la invención fue obtenido mediante los datos analíticos tomados de la tabla 2.

TABLA 1

Obtención de copolímeros de etileno (A) acordes a la invención

Nº	T _{Reactor} [°C]	Etileno [kg/h]	MAS [ml/h]	PA en ID [ml/h]	c(PA)	PO en ID [l/h]	c(PO)	Conversión [% en peso]	Producto (A) [kg/h]
(A.1)	203	12	490	950	0,11	2,47	0,025	21	2,6
(A.2)	214	12	440	500	0,25	2,57	0,020	18	2,3
(A.3)	210	12	540	980	0,25	1,53	0,025	19	2,4
(A.4)	213	12	575	450	0,14	2,53	0,035	21	2,6
(A.5)	200	12	570	1100	0,11	1,61	0,025	17	2,2

Por T_{Reactor} se debe entender la temperatura interior máxima del autoclave de alta presión. Abreviaturas: MAS: ácido metacrílico, PA: propionaldehído, ID: isododecano (2,2,4,6,6-pentametilheptano), PA en ID:

Solución de propionaldehído en isododecano, volumen total de la solución.

PO: tert.-amilperoxipivalato,

c(PA): Concentración de PA en ID en porcentaje en volumen,

c(PO) Concentración de PO en ID en en mol/l

La conversión se refiere al etileno y está indicada en % en peso.

ES 2 333 065 T3

TABLA 2

Datos analíticos de los copolímeros de etileno (A) acordes a la invención

Nº	Proporción de etileno [% en peso]	Proporción de MAS [% en peso]	Índice de acidez [mg KOH/g ECW]	ν [mm ² /s]	MFR	T _{melt} [°C]	ρ [g/cm ³]
(A.1)	83,6	16,4	106,7	45.000	n.d.	n.d.	n.d.
(A.2)	83,2	16,8	109,4	n.d.	74	n.d.	n.d.
(A.3)	82,3	17,7	115,6	45.000	n.d.	n.d.	n.d.
(A.4)	82,0	18,0	117,6	45.000	n.d.	86,6	0,9657
(A.5)	80,4	19,6	127,9	n.d.	70	n.d.	n.d.

La MFR fue medida siempre a 160°C y con una carga de 325 g acorde a EN ISO 1133.

n.d.: no determinado

Por “proporción” se debe entender una cantidad de etileno polimerizado o MAS en el copolímero de etileno respectivo.

ν : Viscosidad dinámica del fluido, medida a 120°C según DIN 51562, la proporción de etileno y ácido metacrílico en los copolímeros de etileno acordes a la invención fue determinada por resonancia magnética nuclear espectroscópica o por titración (índice de acidez). El índice de acidez del copolímero de etileno se determinó según DIN 53402. El consumo de KOH se corresponde con la proporción de ácido metacrílico en el copolímero de etileno. La densidad se determinó acorde a DIN 53479. El intervalo de fusión se determinó según DSC (Differential scanning calorimetry, calorimetría de barrido diferencial) según DIN 51007.

II. Tratamiento acorde a la invención de superficies metálicas

II.1 Preparación de las superficies metálicas, observaciones generales

Para los ejemplos y los ejemplos comparativos se utilizaron chapas de muestra de Al 99,9, Zn 99,8 o de acero galvanizado en caliente o por electrólisis (0,01 a 20 μ m, galvanizado en una sola cara) o acero de construcción St 1.0037.

En cada caso, se utilizó una solución acuosa al 15% en peso del correspondiente copolímero de etileno (A). La solución acuosa del copolímero de etileno (A) correspondiente fue homogeneizada y vertida en un baño de inmersión. Las chapas de prueba previamente limpiadas se sumergieron un tiempo determinado y luego fueron sacadas a 80°C hasta alcanzar la estabilidad de peso. Posteriormente, se pegaron cintas sobre los bordes de las chapas revestidas para excluir efectos de los márgenes en la evaluación.

El espesor de la capa de pasivización se determinó por la pesada por diferencia antes y después de la acción de la composición acorde a la invención en la superficie metálica y suponiendo que la capa presenta una densidad de 1 kg/l. A continuación siempre se comprenderá por “espesor de la capa” una magnitud determinada de ese modo, independientemente de qué densidad presentó realmente la capa.

El efecto inhibitor de corrosión se determinó mediante un ensayo de rociado salino según DIN 50021. Según el tipo de daño por corrosión se definió la duración en la prueba de corrosión.

Si se formaban manchas blancas de, en general, más de 1 mm de diámetro (óxido de Zn o de Al, el denominado óxido blanco), la duración se indicó como el tiempo correspondiente al aspecto de daño de grado 8 en DIN EN ISO 10289 de abril de 2001, anexo B, página 19.

ES 2 333 065 T3

La evaluación del aspecto de daño de corrosión se lleva a cabo en el índice de oxidación de superficie de R10 (sin óxido) a R0 (cubrición total de óxido). Es decisivo, para la evaluación de la estabilidad de corrosión y, y con ello, del rendimiento del sistema, el tiempo que produce la superación del índice de oxidación R8, es decir, una proporción de óxido superficial >5%.

En los siguientes ejemplos se efectuó primero la corrosión alcalina:

En una tina plástica con dos electrodos planos (acero inoxidable o grafito), con una superficie mayor que la respectiva chapa de prueba, se colocó una solución de un baño alcalino de la siguiente composición:

20 g de NaOH

22 g de Na_2CO_3

1 g de EDTA- Na_4

20 g de oxoalcohol C_{13} [$\text{C}_{13}(\text{EO})_9$] etoxilado saturado con óxido de etileno equivalente en el medio 9

940 ml de agua destilada

Para la obtención del baño alcalino se disolvió sucesivamente y bajo agitación, NaOH y Na_2CO_3 en agua destilada. Paralelamente se disolvió por separado [$\text{C}_{13}(\text{EO})_9$] y EDTA- Na_4 en agua destilada, asimismo, esto se llevó a cabo a una temperatura de 50°C en el caso de la solución de EDTA- Na_4 . Las soluciones acuosas de [$\text{C}_{13}(\text{EO})_9$] y EDTA- Na_4 se agregaron luego a la solución de NaOH- Na_2CO_3 en un cilindro de medición, se refrigeró a temperatura ambiente y se completó con agua destilada hasta alcanzar los 1000 ml.

La chapa de prueba con las medidas 50 mm · 20 mm · 1 mm se limpiaron con un trapo de papel y se conmutó como cátodo a 10 voltios en el baño alcalino entre los electrodos. La tensión se ajustó de tal modo que la intensidad de corriente fue de 1 A. Tras diez segundos se retiró la chapa de prueba del baño alcalino y se enjuagó durante cinco segundos bajo agua corriente completamente desalinizada.

III.2.1 Prueba con copolímero (A.1)

Revestimiento de (A.1) sobre el acero St 1.0037

Se sumergió una vez las chapas de prueba tratadas del modo descrito, durante 10 segundos, en una solución acuosa al 15% en peso de (A.1) (solución de prueba) y posteriormente se secó durante 60 minutos a temperatura ambiente y durante 60 minutos a 120°C.

Espesor de la capa: 3,5 μm .

Las chapas de prueba revestidas no presentaron modificaciones en cuanto al color y el brillo metálico en comparación con la chapa de prueba no tratada. Tiempo de permanencia hasta la evaluación 8 en una atmósfera de ensayo en niebla salina al 5%, a 30°C: Más de 10 horas.

III.2.2 Prueba con copolímero (A.2)

Revestimiento de (A.2) sobre el acero St 1.0037

Se sumergió una vez las chapas de prueba tratadas del modo descrito, durante 10 segundos, en una solución acuosa al 15% en peso de (A.2) (solución de prueba) y posteriormente se secó durante 60 minutos a temperatura ambiente y durante 60 minutos a 120°C.

Espesor de la capa: 4 μm .

Las chapas de prueba revestidas no presentaron modificaciones en cuanto al color y el brillo metálico en comparación con la chapa de prueba no tratada. Tiempo de permanencia hasta la evaluación 8 en una atmósfera de ensayo en niebla salina al 5%, a 30°C: 8 horas.

III.2.3 Prueba con copolímero (A.3)

Revestimiento de (A.3) sobre el acero St 1.0037

Se sumergió una vez las chapas de prueba tratadas del modo descrito, durante 10 segundos, en una solución acuosa al 15% en peso de (A.3) y posteriormente se secó durante 60 minutos a temperatura ambiente y durante 60 minutos a 120°C.

ES 2 333 065 T3

Espesor de la capa: 5,5 μm .

5 Las chapas de prueba revestidas no presentaron modificaciones en cuanto al color y el brillo metálico en comparación con la chapa de prueba no tratada. Tiempo de permanencia hasta la evaluación 8 en una atmósfera de ensayo en niebla salina al 5%, a 30°C:

Más de 18 horas

10 Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo V1

“Chapa cero” sin revestimiento

15 El tiempo de permanencia hasta la evaluación 8 en una atmósfera de ensayo en niebla salina al 5%, a 30°C, es inferior a una hora.

20 Ejemplo comparativo V2

Capa de pasivización con H_3PO_4 (fosfatado)

25 Las chapas de prueba fueron sumergidas una vez durante 10 segundos en un ácido fosfórico acuoso al 0,1 o 0,5 o 1% en peso. Tiempo de permanencia hasta la evaluación 8 en una atmósfera de ensayo en niebla salina al 5%, a 30°C: En cada caso, menor a 2 horas.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para recubrir superficies de plástico o metal, **caracterizado** porque, en un paso, se trata la superficie de plástico o metal correspondiente con una dispersión acuosa, que contiene
 - 10 (A) al menos, un copolímero de etileno con un peso molecular Mn en el rango de 2.000 a 20.000 g/mol y una tasa de flujo de fundido (MFR) en el rango de 1 a 150 g/10 min, medido a 160°C y con una carga de 325 g acorde a EN ISO 1133, seleccionado entre aquellos copolímeros de etileno que, en tanto comonomeros polimerizados, contienen
 - 15 (a) 15,5 a 19,9% en peso de, al menos, un ácido carboxílico C₃-C₁₀ insaturado etilénicamente y
 - (b) 80,1 a 84,5% en peso de etileno,
 - 20 (B) al menos, una base,
y porque luego, en, al menos, otro paso, se provee a la correspondiente superficie de metal o plástico de, al menos, otra capa.
- 25 2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque, al menos, un copolímero de etileno (A) presenta una tasa de flujo de fundido (MFR) en el rango de 5 a 15 g/10 min, medida a 160°C y con una carga de 325 g según EN ISO 1133.
- 30 3. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque, al menos, un ácido carboxílico C₄-C₁₀ insaturado etilénicamente (a) es un ácido metacrílico.
- 35 4. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 a 3, **caracterizado** porque la dispersión acuosa utilizada presenta un valor de pH en el rango de 7 a 10.
- 40 5. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la base (B) es seleccionada entre hidróxido de metales alcalinos, amina y amoníaco.
- 45 6. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la dispersión acuosa utilizada no contiene emulsionante.
- 50 7. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque tras el tratamiento con la dispersión acuosa se efectúa el secado y luego se aplica otra capa.
- 55 8. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 o 7, **caracterizado** porque en el caso de la otra capa se trata de una o múltiples capas de barniz.
- 60 9. Superficies de plástico o metal, revestidas acorde a un procedimiento acorde a, al menos, una de las reivindicaciones 1 bis 8.
- 65 10. Dispersiones acuosas con un valor de pH en el rango de 7 a 10, que contiene
 - (A) al menos, un copolímero de etileno con un peso molecular Mn en el rango de 2.000 a 20.000 g/mol y una tasa de flujo de fundido (MFR) en el rango de 1 a 150 g/10 min, medido a 160°C y con una carga de 325 g acorde a EN ISO 1133, seleccionado entre aquellos copolímeros de etileno que, en tanto comonomeros polimerizados, contienen
 - (a) 15,5 a 19,9% en peso de ácido metacrílico y
 - (b) 80,1 a 84,5% en peso de etileno,
 - (B) al menos, una base, seleccionada entre hidróxido de metales alcalinos y amoníaco.
11. Dispersión acuosa acorde a la reivindicación 10, **caracterizada** porque no contiene emulsionante.

ES 2 333 065 T3

12. Procedimiento para la obtención de de dispersiones acuosas acorde a la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque se mezcla

(A) al menos, un copolímero de etileno con un peso molecular Mn en el rango de 2.000 a 20.000 g/mol y una tasa de flujo de fundido (MFR) en el rango de 1 a 150 g/10 min, medido a 160°C y con una carga de 325 g acorde a EN ISO 1133, seleccionado entre aquellos copolímeros de etileno que, en tanto comonómeros polimerizados, contienen

(a) 15,5 a 19,9% en peso de ácido metacrílico y

(b) 80,1 a 84,5% en peso de etileno,

(B) al menos, una base, seleccionada entre hidróxido de metales alcalinos y amoníaco,

y agua, a una temperatura superior al punto de fusión del copolímero de etileno (A).

13. Copolímero de etileno con un peso molecular Mn en el rango de 2.000 a 20.000 g/mol y una tasa de flujo de fundido (MFR) en el rango de 5 a 15 g/10 min, medido a 160°C y con una carga de 325 g acorde a EN ISO 1133, que, en tanto comonómero polimerizado, contiene:

(a) 15,5 a 19,9% en peso de ácido metacrílico y

(b) 80,1 a 84,5% en peso de etileno,

en forma de ácido libre, o neutralizado parcial o totalmente.