



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 407**

51 Int. Cl.:
C08J 7/16 (2006.01)
C08F 255/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01936741 .6**
86 Fecha de presentación : **10.05.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1280850**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.02.2003**

54 Título: **Composición de revestimiento para tuberías de polietileno de alta densidad.**

30 Prioridad: **12.05.2000 US 203840 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **Logstor A/S**
Danmarksvej 11
9670 Logstor, DK

72 Inventor/es: **Sanduja, Mohan, L.;**
Horowitz, Carl;
Mishiyev, Robert y
Thottathil, Paul

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

ES 2 269 407 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 para tuberías de polietileno de alta densidad.

5 **Antecedentes de la invención**

El polietileno ("PE") presenta muchas propiedades mecánicas deseables y es fácilmente sintetizado y manufacturado en cualquier forma y tamaño deseados. En particular, existen muchos usos del PE, en sus diversas calidades, y en particular del polietileno de alta densidad ("HDPE") en forma de tuberías, tubos, conductos y similares. Para una mejor referencia, el uso del término "tubo" o "tubería" en singular o plural como aquí se indica, deberá ser entendido también como incluyendo cualquier otra configuración de tubería o conducto, así como los componentes de unión y/o conexión, tales como uniones rectas, uniones en T, tapones y similares, salvo que se indique específicamente otra cosa.

Igualmente, también es conocido en la técnica que muchos usos potenciales de tubos que comprenden PE, total o parcialmente, han sido impracticables con anterioridad debido a las limitaciones inherentes de este material polimérico. Esto constituye un problema particular en la fabricación de tubos extruidos, pre-aislados, para la industria en general, industria de la construcción, plataformas marítimas, por ejemplo plataformas marítimas de petróleo y gas, y en la construcción de barcos. En todos estos entornos existe una demanda hacia tubos aislados. En general, los tubos que son pre-aislados durante el proceso de fabricación resultan más económicos de producir e instalar. Un tipo preferido de tubo pre-aislado comprende un tubo de soporte interior, fabricado a partir de cualquier material conocido en la técnica tal como, por ejemplo, acero dulce, acero inoxidable, PE formulado con cualquier copolímero conocido en la técnica ("PEX") y/o HDPE y similares. Este tubo de soporte interior está encamisado con una capa de espuma aislante, por ejemplo, una espuma dura de poliuretano, la cual, a su vez, está encamisada mediante una vaina exterior protectora, preferentemente de HDPE, aunque en ciertas aplicaciones se utiliza acero. Opcionalmente, en la estructura de dicho tubo aislado se pueden incorporar también una o más capas adicionales de espuma u otros materiales aislantes, por ejemplo, lana mineral o fibra de vidrio o material similar. Este tipo de tubo, con una vaina exterior de HDPE, se fabrica habitualmente como una sola unidad mediante un proceso de extrusión.

Los tubos de HDPE, incluyendo tubos aislados con una vaina exterior de HDPE, son económicos de fabricar e instalar, ligeros, fuertes y resistentes a la corrosión. De particular importancia para la industria de la construcción de barcos, el tubo de HDPE extruido, pre-aislado, es más resistente a la penetración de humedad en la capa aislante que los tubos aislados convencionales. Sin embargo, existen obstáculos para extender el uso de este tipo de tubo pre-aislado fabricado exclusivamente a partir de materiales poliméricos. El obstáculo más importante es que el tubo fabricado a partir de polímeros convencionales a base de PE, incluyendo HDPE, es en general inadecuado para utilizarse en campos en donde se requiere ignifugacidad. Por ejemplo, el punto de fusión del HDPE es de alrededor de 120°C. Cuando se expone a calor suficiente durante incluso un breve periodo de tiempo, el HDPE se funde fácilmente y forma gotas ardiendo que pueden extender el fuego y/o causar quemaduras severas tras entrar en contacto con la piel humana y ropas. Una vez ignitado, el HDPE se quema de forma intensa, produciendo gases y humos nocivos.

Otros inconvenientes de los tubos convencionales de HDPE, tanto aislados como de una sola pared, están relacionados con la dificultad existente a la hora de adherir revestimientos a HDPE. Los polímeros a base de PE, tal como HDPE, se encuentran entre las poliolefinas más difíciles de revestir con éxito con una pintura o pegamento y, a este respecto, existe una necesidad ya antigua en la técnica para solucionar dicho problema.

Se considera que la capacidad de pintado y/o pegado sobre una superficie requiere una energía superficial mínima de al menos 38 dinas/cm². De hecho, se considera que una adherencia con éxito con la mayoría de las pinturas convencionales requiere en general una energía superficial por encima de 50 dinas/cm², pero se sabe que el HDPE tiene una energía superficial de solo 31 dinas/cm² aproximadamente. Se considera que una energía superficial de 80 dinas/cm² o mayor es lo mejor para lograr una operación óptima de pintado, marcado o adhesión después de la fabricación, particularmente cuando la pintura o adhesivo debe permanecer sobre la superficie durante muchos años, soportando al mismo tiempo condiciones ambientales extremas.

El requisito en el pintado está relacionado con la importancia práctica y económica del código de colores para la identificación de componentes específicos en la construcción y mantenimiento de tuberías, tubos y/o conductos en una instalación compleja. El requisito para el encolado y la adhesión está relacionado, por ejemplo, con la necesidad práctica de unir al tubo, después de la instalación, otros materiales de construcción, así como marcas y/o indicios de diversos tipos.

Los intentos anteriores para solucionar algunos de estos inconvenientes en tubos de HDPE pre-aislados han requerido el uso de un tubo pre-aislado y encamisado con metal para la vaina exterior, con el fin de proporcionar ignifugacidad y capacidad de pintado. Sin embargo, el uso de una camisa metálica, por ejemplo acero, como la vaina exterior aumenta el peso y el coste de fabricación e instalación, entre otras limitaciones.

Otra forma por la cual las propiedades de la superficie de materiales constituidos por polímeros a base de PE han sido previamente acentuadas ha consistido en mezclar otros polímeros con el polietileno madre, antes de la extrusión, para impartir propiedades ignífugas y/o capacidad de pintado. Por ejemplo, en el comercio pueden encontrarse varios productos en forma de gránulos que, cuando se mezclan con el HDPE durante la fabricación, imparten cierta protección

frente al calor y las llamas. Sin embargo, todos ellos presentan el inconveniente de cambiar las propiedades mecánicas del polietileno. Además, los requisitos de procesado en la mezcla de otros polímeros con el HDPE aumenta los costes de materiales y requiere una fabricación a medida, lo cual dificulta el suministro económico de los tubos como los requeridos por el uso final en las diversas industrias.

5 Un problema más que surge con las composiciones convencionales de PE es su sensibilidad a la degradación por radiación ultravioleta en aplicaciones al exterior. El color normal del polietileno es blanco como la leche. Una manera por la cual el PE ha sido protegido previamente de la radiación ultravioleta en aplicaciones al exterior es por la adición de negro de humo a la composición. Como es lógico, esto no sirve de ayuda para cualquiera de los otros inconvenientes del PE y, para aplicaciones en el exterior, una composición negra de PE puede experimentar un calentamiento excesivo como consecuencia de la porción infrarroja de la luz del sol, particularmente con su uso al exterior en regiones con un alto flujo solar, tal como el trópico.

15 Otro posible método para mejorar las propiedades de la superficie de materiales poliméricos es mediante el injerto o unión de revestimientos sobre las superficies necesitadas de dicho tratamiento. Se han injertado polímeros sobre superficies de sustratos no metálicos, tales como celofán y poliolefinas. Por ejemplo, la Patente US No. 5.753.557 describe el injerto de un polímero sobre celofán empleando ultrasonidos para curar la capa injertada. Las Patentes US Nos. 5.342.659 y 5.232.748 describen el injerto de un polímero sobre celofán empleando energía de radiación, por ejemplo, energía de microondas, láserica o ultrasónica.

20 La Patente US No. 3.880.580 describe métodos de activación de sustratos poliméricos, tales como poliolefinas, polipropileno, poliéster y cloruro de polivinilo, para aceptar la sulfonación en presencia de un hidrocarburo clorado como disolvente, de manera que el sustrato injertado pueda ser teñido.

25 La Patente US No. 5.407.728 describe una solución para injertar un polímero sobre géneros, tales como poliamidas, poliaramidas o poliésteres, para acentuar las propiedades ignífugas y la resistencia al deshilachado, para su uso en la fabricación de géneros, incluyendo géneros para airbags. Como se describe en la Patente US No. 5.741.548, se pueden injertar polímeros sobre géneros, incluyendo géneros de polietileno para mejorar la capacidad de impresión de géneros de raso y acetato de reemay.

30 Las descripciones de las patentes antes mencionadas proporcionan soluciones de injertos para muchos fines específicos, los cuales no pueden ser generalizados fácilmente para otros materiales. En ninguna de estas patentes se describe o sugiere el injerto sobre polímeros sólidos de PE o a base de PE, para proporcionar propiedades ignífugas mejoradas y otras propiedades mejoradas de la superficie de tubos, vigas y otros artículos de manufactura similares. Por ejemplo, la Patente US No. 5.407.728 expone la necesidad de evitar una reticulación excesiva en el revestimiento por injerto para evitar una rigidez indeseable, mientras que en el revestimiento por injerto de un sustrato sólido, habitualmente es deseable un alto nivel de reticulación con el fin de mejorar propiedades tales como, por ejemplo, ignifugacidad y resistencia al rayado.

40 La US 6.001.894 proporciona un procedimiento para modificar superficies poliméricas mediante polimerización por injerto controlada con monómeros etilénicamente insaturados deseados, iniciada por radiación electromagnética o térmicamente, en cuyo procedimiento el sustrato polimérico es tratado previamente antes del injerto con el fotoiniciador o un termo-iniciador y al menos un monómero etilénicamente insaturado que puede ser el mismo o diferente del monómero empleado en la polimerización por injerto. Si se emplea un termo-iniciador, la polimerización por injerto se inicia calentando el sustrato polimérico pretratado, si se desea provisto de más monómero. Este procedimiento resulta particularmente adecuado para utilizarse en la producción de productos médicos tales como catéteres, bolsas para sangre, drenajes, hilos de guía, etc.

50 La DE 195 24 297 describe un procedimiento para revestir sustratos de material plástico en donde el sustrato se reviste con una mezcla que contiene un prepolímero epoxi, un monómero acrílico, un endurecedor, un catalizador y un iniciador de la polimerización por injerto, y posterior endurecimiento de la mezcla.

55 De este modo, sigue existiendo una necesidad ya antigua en la técnica para disponer de métodos y composiciones para injertar revestimientos seleccionados sobre PE, incluyendo HDPE y otros polímeros a base de PE, para lograr propiedades mejoradas en la superficie, incluyendo ignifugacidad, facilidad de pintado, resistencia al rayado y a la abrasión con una energía superficial mayor de 80 dinas/cm², así como otras mejoras.

Resumen de la invención

60 La invención proporciona un sustrato revestido por injerto de acuerdo con las reivindicaciones 1-4 y un procedimiento para modificar la superficie de un sustrato de acuerdo con las reivindicaciones 5-10.

65 En consecuencia, la presente invención proporciona métodos y composiciones para modificar por injerto las superficies de PE, incluyendo HDPE y otras composiciones poliméricas a base de PE. El procedimiento de injerto de la invención utiliza monómeros/prepolímeros polifuncionales tales como, por ejemplo, monómeros vinílicos, prepolímeros uretánicos y epoxi, que son unidos químicamente a la superficie de PE mediante el procedimiento de injerto aquí ofrecido.

ES 2 269 407 T3

En términos amplios, la invención proporciona un sustrato revestido por injerto que incluye uno o más tipos de PE, en donde el revestimiento por injerto se enlaza covalentemente al sustrato, y el revestimiento incluye un polímero o copolímero que no es de polietileno, tal como un polímero vinílico, un uretano, un epoxi, una polisilicona y/o combinaciones de los anteriores. Opcionalmente, el revestimiento por injerto incluye también un pigmento o colorante, un agente ignífugo y/o combinaciones de los mismos.

En una modalidad, el sustrato incluye un PE que tiene una densidad, por ejemplo, del orden de alrededor de $0,930 \text{ g cm}^{-3}$ a $0,940 \text{ g cm}^{-3}$ o mayor. El polietileno incluido tiene ampliamente un peso molecular medio que oscila, por ejemplo, entre 100.000 amu y al menos $6 \times 10^6 \text{ amu}$ aproximadamente.

En otra modalidad, la superficie revestida por injerto es opcionalmente un PE sólido. Por el término “sólido” se quiere dar a entender un sustrato de PE que no se encuentra en forma de un filamento, hilo, género o tela.

De este modo, el sustrato se conforma preferentemente a un artículo de manufactura, bien antes o bien después de aplicar el revestimiento por injerto al sustrato. El artículo de manufactura es cualquier artículo capaz de ser manufacturado a partir de material que incluya un PE. Simplemente a modo de ejemplo, el artículo de manufactura es convenientemente un tubo o conducto, una lámina curvada o plana, una viga, una plancha, una varilla o eje, un recipiente para sólidos o fluidos y/o combinaciones de los anteriores.

Un tubo revestido por injerto de acuerdo con la invención incluye, por ejemplo, un tubo recto, un tubo curvado, una unión recta para tubos, una unión en T, un tapón, una unión termo-contraíble y combinaciones de los anteriores. El tubo revestido por injerto de acuerdo con la invención también incluye, por ejemplo, un tubo de una sola pared, un tubo con una pluralidad de paredes encajadas unas dentro de otras, un tubo con una sola capa aislante entre dos paredes concéntricas y un tubo con una pluralidad de capas aislantes concéntricas, por citar unos cuantos tipos de tubos que podrán beneficiarse de las composiciones y métodos de revestimiento por injerto de la invención.

El revestimiento por injerto hace que el sustrato de polietileno presente un número de propiedades mejoradas, incluyendo la capacidad para resistir la fusión y combustión durante un periodo de tiempo que va desde 1 a 18 minutos aproximadamente. Este ensayo está configurado de manera que el artículo se expone a una superficie plana caliente que es calentada, por ejemplo, por la combustión de combustible (por ejemplo, gas natural o propano) o por resistencia eléctrica, a una temperatura entre 800 y 960°C aproximadamente. El panel de calentamiento es un rectángulo que mide aproximadamente $25 \times 51 \text{ cm}$ y el sustrato revestido por injerto a ensayar se sitúa a una distancia de alrededor de $12,5 \text{ cm}$ del panel de calentamiento.

Por otro lado, el revestimiento por injerto hace que el sustrato de polietileno presente una energía superficial mejorada para permitir, después de la fabricación, la aplicación por pintado, revestimiento, marcado y adhesivo a la superficie injertada. El sustrato revestido por injerto según la invención tiene una energía superficial de 56 a 80 dinas/cm^2 aproximadamente o mayor.

La invención proporciona también procedimientos para aplicar el revestimiento por injerto a sustratos de polietileno. Un procedimiento según la invención consiste en un método para modificar la superficie de un sustrato de polietileno sólido mediante el injerto covalente de un revestimiento resistente al calor sobre un sustrato mediante:

(a) aplicación a un sustrato de PE, por ejemplo un PE sólido, de una composición líquida que incluye cantidades eficaces de un monómero o prepolímero, un iniciador del injerto, un catalizador y un promotor de la polimerización, bajo condiciones eficaces para promover el injerto del monómero o prepolímero sobre el sustrato de polietileno sólido, para formar un revestimiento sobre el sustrato; y

(b) curado de la composición aplicada.

Opcionalmente, la composición líquida de la etapa (a) incluye un polímero preformado, adecuado para ser injertado sobre la superficie activa del sustrato, solo y/o en combinación con uno o más de los monómeros/prepolímeros. El polímero es, por ejemplo, un polímero vinílico, un uretano, un epoxi, una polisilicona y/o combinaciones de los anteriores, adecuados para ser injertados sobre la superficie de PE. En otra modalidad opcional, la composición líquida también incluye un colorante tal como un tinte o pigmento y/o un agente ignífugo.

En otra modalidad de la invención, se prepara primero la composición líquida sin el promotor de la polimerización y el procedimiento comprende además la etapa de mezclar el promotor de la polimerización con la composición líquida antes de aplicar esta última al sustrato, lo cual permite un mayor periodo de almacenamiento para la composición líquida preparada.

El monómero o prepolímero es un monómero vinílico, un monómero uretánico, un monómero epoxi y/o un monómero o prepolímero a base de silicio. El iniciador del injerto consiste en una cantidad eficaz de un ión metálico, por ejemplo, presente en una concentración de alrededor de $0,01$ a $1,0\%$ en peso. Por ejemplo, el ión metálico es un ión de hierro, plata, cobalto, cobre, cerio y/o combinaciones de los mismos. El catalizador es un peróxido presente en la composición líquida en una concentración de alrededor de $0,1$ a 5% en peso e incluye, por ejemplo, peróxido de benzilo, peróxido de metiltilcetona, hidroperóxido de 1-butilo y/o combinaciones de los mismos. En el procedimiento de la reivindicación 5, el promotor de la polimerización está presente en una concentración eficaz para reaccionar

ES 2 269 407 T3

con, y reticular, el monómero o prepolímero. El promotor de la polimerización es un reticulante líquido de aziridina polifuncional.

5 Según otra modalidad, el sustrato injertado es un polietileno que tiene una densidad, por ejemplo, de alrededor de $0,930 \text{ g cm}^{-3}$ a $0,940 \text{ g cm}^{-3}$ o mayor.

10 Opcionalmente, la composición aplicada es auto-curable y/o curable por calentamiento y/o por exposición a la humedad atmosférica ambiente, por ejemplo, cuando el monómero o prepolímero es curable por humedad (por ejemplo, un uretano curable por humedad). En función de las condiciones requeridas, el revestimiento por injerto aplicado se cura a temperatura ambiente, por ejemplo, durante un periodo de tiempo tan prolongado como de 6 días, o bien por aplicación de calor, por ejemplo a una temperatura de hasta $93,3^\circ\text{C}$ (200°F) durante un periodo de tiempo tan corto como de 30 minutos.

15 Según una modalidad más, la composición líquida comprende además un agente ignífugo compatible, tal como un ignífugo a base de fósforo.

20 En cualquiera de las modalidades antes mencionadas, la composición líquida se aplica al sustrato mediante un método seleccionado del grupo consistente en aplicación con brocha, inmersión, pulverización y/o combinaciones de los mismos.

De acuerdo con otra modalidad más, la invención proporciona un sustrato de polietileno sólido, por ejemplo, un artículo de manufactura tal como un tubo de polietileno extruido, que incluye un revestimiento por injerto enlazado covalentemente al mismo, preparado mediante el procedimiento de los métodos antes descritos.

25 Descripción detallada

30 La invención proporciona composiciones y métodos para unir o injertar químicamente un polímero o polímeros sobre la superficie de un sustrato. El término "sustrato" incluye cualquier objeto que esté constituido por PE o por polímero o copolímero a base de PE, por ejemplo, PE conformado en láminas, tubos, viguetas, abrazaderas, ménsulas, láminas dobladas y cualquier otra forma o configuración geométrica de utilidad. Opcionalmente, el sustrato está constituido por PE sólido, es decir, formas de PE que excluyen los géneros y/o formas fibrosas de PE. La referencia a "polietileno" o "PE" deberá ser entendida aquí como incluyendo todas las calidades de polietileno y/o mezclas de calidades de PE, salvo que se especifique otra cosa. El PE puede ser sustancialmente puro, por ejemplo, comprendiendo no más de 5% en peso de materiales que no son polietileno. Alternativamente, el PE está mezclado o formado como un copolímero, en combinación con otros polímeros y/o derivados de polietileno.

40 Sin que ello suponga una limitación a cualquier teoría o hipótesis en cuanto al mecanismo propuesto que subyace en la reacción de injerto del procedimiento de la invención, se cree que la reacción de injerto tiene lugar por medio de una polimerización en cadena. Este tipo de reacción de polimerización, referida también en la técnica como reacción de "reataque", consiste en reacciones de iniciación y propagación. Esencialmente, se pone en contacto un iniciador del injerto con la superficie a tratar, por ejemplo, una superficie de un artículo constituido total o parcialmente por PE. Se cree que el iniciador del injerto separa un hidrógeno de la superficie de PE y con ello induce la formación de radicales en el sustrato de polietileno. Los radicales así formados atacan al lado de los enlaces de carbono, rompiendo la cadena o cadenas de polietileno. Una vez activado el sustrato, los polímeros seleccionados se enlazan al sustrato y/o los monómeros seleccionados reaccionan para extender las cadenas poliméricas injertadas sobre la superficie del sustrato en los puntos de rotura activados. A continuación se exponen otros detalles referentes a los revestimientos por injerto de la invención y a los métodos de producción de tales revestimientos.

50 *Sustratos: polietilenos y copolímeros*

Como se ha indicado *supra*, los procedimientos de injerto de la invención se pueden aplicar a todas las calidades de polietileno, incluyendo derivados, y mezclas y copolímeros de PE formados con otros tipos de polímero.

55 Preferentemente, el polietileno que ha de ser revestido por injerto es un polietileno de alta densidad o HDPE ($>0,940 \text{ g cm}^{-3}$ $>0,0338 \text{ lb/in}^3$, MW aprox. 100.000).

Otras modalidades de PE revestido por injerto están formadas a partir de polietileno de alta densidad y alto peso molecular o HDPE-HWM (MW oscila entre 200.000 y 500.000 aproximadamente).

60 Modalidades adicionales de PE revestido por injerto están formadas a partir de HDPE-UHWM: polietileno de alta densidad y de peso molecular ultra-elevado ($>0,940 \text{ g cm}^{-3}$ $>0,0338 \text{ lb/in}^3$, MW $>10^6$ a 6×10^6).

Aún más, otras modalidades útiles de la invención son aquellas formadas mediante revestimiento por injerto de PE-LD: polietileno de baja densidad ($<0,930 \text{ g cm}^{-3}$ $<0,0334 \text{ lb/in}^3$), así como PE-LLD: polietileno lineal de baja densidad ($0,918$ a $0,935 \text{ g cm}^{-3}$ $0,0334$ a $0,0339 \text{ lb/in}^3$); PE-MD: polietileno de densidad media ($0,930$ a $0,940 \text{ g cm}^{-3}$ $0,0334$ a $0,0338 \text{ lb/in}^3$); y combinaciones y mezclas de las calidades de PE antes descritas.

ES 2 269 407 T3

En otras modalidades de la invención, quedan contempladas también las mezclas y combinaciones del PE antes descrito con otros polímeros, para ser revestidos por injerto convenientemente de acuerdo con la invención. Por ejemplo, se fabrican uniones contraíbles para tubos a partir de dos tipos diferentes de polímero. Un primer tipo de unión contraíble para tubos es una mezcla de HDPE y PE-MD, y un segundo tipo es una mezcla de etileno/acetato de vinilo (“EVA”) y PE-LD. Ambos tipos de PE, así como otros tipos, incluyendo polietileno modificado con caucho o polímero a base de butilo flexible, son fácilmente revestidos por injerto.

Como es lógico, el experto en la materia apreciará que cualesquiera otros tipos y calidades de materiales a base de polietileno, ya conocidos en la técnica, no mencionados anteriormente, se beneficiarán también del injerto por los métodos y composiciones de la invención.

Artículos de manufactura que pueden servir como sustratos útiles para el revestimiento por injerto según la invención incluyen, por ejemplo, cualquier tubo o accesorio para tubos ya conocidos en la técnica.

Entre los productos de tubos manufacturados preferentemente con los revestimientos por injerto de la invención se encuentran los tubos de PE tanto pre-aislados como no aislados. Además, también queda contemplado que los accesorios para tubos, incluyendo uniones, tales como uniones rectas, uniones en T, uniones de codo y tapones, etc, puedan ser fabricados con el revestimiento por injerto de la invención.

Los tubos pre-aislados incluyen tubos manufacturados con una o más capas aislantes. Con preferencia, existen una o dos capas aislantes, aunque el experto en la materia podrá apreciar fácilmente que cuando se desee pueden incorporarse fácilmente otras capas aislantes. Por ejemplo, puede construirse fácilmente un tubo que incluya un tubo de soporte interior, una capa aislante de espuma, por ejemplo, un poliuretano duro, y una camisa de PE, tal como HDPE, con un revestimiento por injerto según la invención aplicado a su superficie exterior. Dicho tubo puede incluir opcionalmente otras características técnicas conocidas, tal como un tubo indicador empotrado dentro del aislante de espuma de poliuretano.

El tubo de soporte interior está construido de un material adecuado para la finalidad contemplada y puede comprender acero, cobre, latón u otra aleación conocida en la técnica, cualquiera de las diversas composiciones de PE mencionadas *supra*, cualquiera de los tubos de epoxi-fibra de vidrio y/o polímero de polivinilo comercialmente disponibles, por citar unas cuantas posibilidades. Cuando se desee, el tubo de soporte interior comprende PE, cuya superficie interior puede ser opcionalmente revestida con un revestimiento por injerto según la invención, para mejorar las propiedades del revestimiento del tubo de soporte y para proporcionar, por ejemplo, una resistencia mejorada al calor, a la penetración de disolvente y a la contaminación microbiana, por citar unas cuantas maneras de poder mejorar la superficie interior del tubo de soporte a base de PE.

Según otra modalidad, un tubo pre-aislado de múltiples capas puede incluir una o más capas aislantes adicionales, comprendiendo la espuma de poliuretano empotrada en la primera capa, y/o opcionalmente la segunda capa es manufacturada a partir de diferentes materiales aislantes, incluyendo materiales fibrosos resistentes al calor tales como lana mineral y/o lana de vidrio, o cualquier otro material aislante conocido en la técnica.

Además de los tubos y artículos relacionados con tubos, se pueden fabricar otros tipos de artículos, demasiado numerosos de mencionar, a partir de polímeros que incluyen PE, y posteriormente revestidos por injerto para mejorar las propiedades de su superficie. Simplemente a modo de ejemplo, artículos revestidos por injerto que comprenden PE incluyen aquellos adecuados para utilizarse en el relleno de espacios y en soportes estructurales, en forma de láminas, planchas, ejes, varillas o tubos estructurales, o en cualquier otra forma o tamaño conveniente que se desee.

Otros ejemplos de artículos revestidos por injerto que comprenden PE incluyen cajas y recipientes fabricadas total o parcialmente con PE. Para dichos recipientes, el revestimiento por injerto mejora propiedades deseables tales como resistencia al rayado, capacidad de pintado para facilitar el revestimiento, marcado o encolado después de la fabricación, e ignifugacidad para utilizarse en campos en donde esta propiedad es importante. La ignifugacidad en recipientes a base de PE es importante, por ejemplo, en cajas o recipientes que serán apilados densamente en almacenes, que contendrán dispositivos de seguridad para barcos, aviones y otros vehículos, y en la fabricación de recipientes para almacenar sólidos volátiles y/o inflamables, o bien líquidos inflamables tales como combustibles. Otros recipientes constituidos por PE que se benefician de propiedades mejoradas en su superficie y de una menor inflamabilidad incluyen aquellos destinados a almacenar aceites alimenticios, pinturas, disolventes, agentes de limpieza y similares.

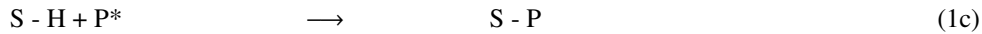
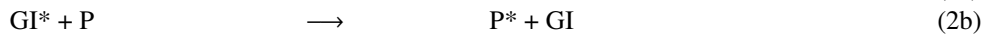
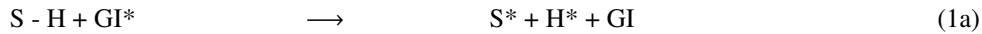
Mecanismos y reacciones de injerto

La reacción de injerto se puede entender mejor considerando las siguientes etapas (1a) a (3) en donde PE o $[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$ es el sustrato (“S”), el iniciador del injerto es GI^* y R' es el residuo de la cadena de polietileno. X es una unidad de monómero vinílico. La selección de X establece la propiedad o propiedades que son obtenidas. Opcionalmente, se utiliza una mezcla de monómeros y más de una propiedad del sustrato PE puede ser modificada o mejorada en una sola etapa de procesado.

En la etapa (1), GI^* induce la formación de radicales (“S*”) en el sustrato de polietileno (1a).

ES 2 269 407 T3

Alternativamente, GI* activa prepolímeros o polímeros reactivos ("P") en el medio de reacción a P* (1b) el cual a su vez se injerta directamente al HDP (1c).

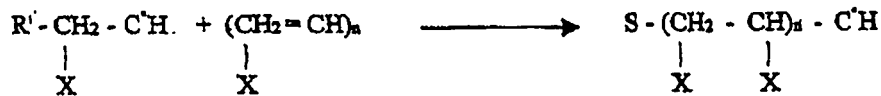


Cuando la reacción procede de acuerdo con la etapa (1a), se presenta la reacción de iniciación como se muestra en la siguiente etapa (2):

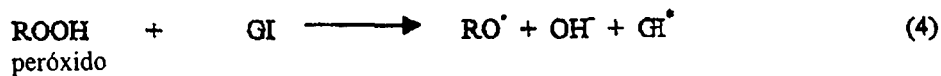


En la etapa (3), ocurre la propagación de la cadena y continúa:

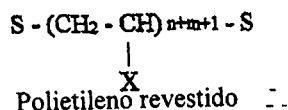
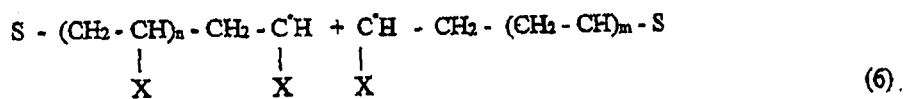
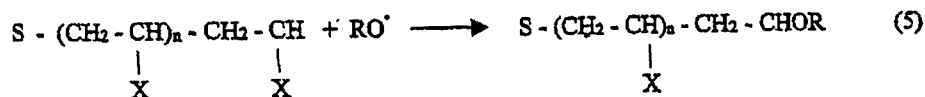
(3) Propagación de la cadena



El iniciador del injerto es opcionalmente regenerado por la reacción (4) como sigue:



El procedimiento puede ser terminado por combinación radicalar como se muestra en las reacciones (5) y (6):



(en donde n y m son enteros que definen el número de subunidades y pueden ser iguales o diferentes).

De este modo, cuando la reacción procede desde la etapa (1a) a las etapas (2) y (3), la nueva estructura polimérica se forma en el punto de iniciación y la cadena se extiende a partir de dicho punto hasta que termina la reacción. Cuando la reacción procede desde las etapas (1b) y (1c), se enlaza directamente un polímero reactivo preformado con la superficie de PE. Ambas reacciones alternativas proporcionan un material de polietileno revestido que posee todas las propiedades deseables del revestimiento del polímero injertado seleccionado.

ES 2 269 407 T3

Métodos y soluciones para el injerto

Como se explica a continuación, el procedimiento de injerto se efectúa preparando una solución de injerto. La solución de injerto se aplica a un sustrato de PE, por ejemplo HDPE, por cualquier método disponible conocido en la técnica, incluyendo, por ejemplo, aplicación a brocha, pulverización, inmersión, revestimiento centrífugo, deposición en fase vapor y similares. La viscosidad de la solución de injerto se ajusta según sea necesario, de manera que, por ejemplo, sea suficientemente viscosa para aplicarse por inmersión o con brocha, sin goteo o desplazamiento importante de la solución aplicada, o suficientemente diluida cuando opcionalmente se pulveriza sobre la superficie a tratar.

Por conveniencia, la solución de injerto se prepara opcionalmente en dos partes: Parte A y Parte B.

Formulación de la Parte A

La Parte A de la solución de injerto se prepara en un disolvente compatible con los reactivos seleccionados para el injerto. Los disolventes se eligen en función del prepolímero y/o monómeros empleados y pueden incluir disolventes polares tales como agua, alcoholes solubles en agua, éteres, ésteres, cetonas y derivados y mezclas de los mismos, y disolventes no polares tales como disolventes orgánicos, por ejemplo, disolventes aromáticos tales como benceno y sus derivados, alcanos y/o alquenos y sus derivados, disolventes orgánicos halogenados, otros disolventes fácilmente disponibles.

Los iniciadores del injerto son preferentemente iones metálicos incluyendo, por ejemplo, hierro, plata, cobalto, cobre, cerio y otros. Más preferentemente, y como aquí se ejemplifica, se utiliza ión plata. Los iniciadores del injerto se emplean preferentemente en una concentración de alrededor de 0,01 a 1,0% y más preferentemente de alrededor de 0,001 a 0,1% en peso, con respecto al peso de prepolímero o monómero o monómeros presentes.

Los catalizadores son preferentemente peróxidos incluyendo, por ejemplo, peróxido de hidrógeno y cualquier peróxido orgánico, tal como, por ejemplo, peróxido de benzoilo, peróxido de metiletilcetona, hidroperóxido y 1-butilo y derivados y combinaciones de los mismos. Los catalizadores se emplean preferentemente en una concentración de alrededor de 0,1 a 5% o mayor. Más preferentemente, los catalizadores se emplean en una concentración de alrededor de 0,05 a 1,0% (en peso con respecto al peso de la solución).

Los monómeros o prepolímeros incluyen, por ejemplo, monómeros de base orgánica, monómeros a base de silicio y/o combinaciones de los mismos. Monómeros de base orgánica útiles para injertar superficies que comprenden PE incluyen preferentemente precursores uretánicos. Los precursores uretánicos incluyen monómeros de poliuretano dispersados en agua, por ejemplo, NeoRez™ R-9679 (Avecia, Inc., Charlotte, North Carolina). Otros prepolímeros dispersados en agua incluyen monómeros epoxi, por ejemplo, incluyendo preferentemente el monómero epoxi disponible como Epi-Rez™ (Shell Chemical Co., Parsippany, New Jersey).

También se emplean uretanos alifáticos curables por humedad, por ejemplo, el Spenlite™ M27-X-63 y/o el menos viscoso M22-X-40 (Reichhold Chemical, Inc., Research Triangle Park, North Carolina) y resina epoxi D.R.R. G84 EK 40 (Dow Chemical) y/o combinaciones de los mismos.

Los uretanos aromáticos curables por humedad incluyen, por ejemplo, Spenkel™ M21-X-40, M21-X-40ML, M23-X-56, M37-A6X-42, M67-100, M26-X-64 y M86-A6X-60 y/o combinaciones de los mismos (Reichhold Chemical, Inc., Research Triangle Park, North Carolina).

Los prepolímeros uretánicos aromáticos incluyen, por ejemplo, Spenkel™ P49-A60, P82-K4-75, y/o combinaciones de los mismos (Reichhold Chemical, Inc., Research Triangle Park, North Carolina). Otras resinas/prepolímeros epoxi conocido en la técnica son también fácilmente disponibles. Estos incluyen, por ejemplo, prepolímero epoxi Araldite GZ 488-N-40, resina epoxi (Ciba Geigy Corp.).

Los monómeros a base de silicio útiles para injertar superficies que comprenden PE incluyen preferentemente prepolímeros silánicos. Monómeros silánicos fácilmente disponibles incluyen silanos orgánicos tales como vinil-alquil-etoxisilanos, por ejemplo, monómeros de vinil-trietoxi-silano y vinil-trimetoxisilano, por ejemplo SiV 9112.0 y SiV 9220.0, respectivamente, de Galest, Inc., Tullytown, Pennsylvania), por citar unos cuantos. Opcionalmente, se pueden emplear combinaciones de cualquiera de los anteriores monómeros/prepolímeros.

En una modalidad preferida, se añaden silanos vinil- y epoxi-funcionales, tales como los monómeros de vinil-trietoxi-silano y vinil-trimetoxi-silano descritos *supra*, a la solución de injerto con el fin de aportar, en la superficie injertada, una capacidad de pintado y una resistencia al rayado mejoradas. Dicha superficie mejorada permite que los artículos injertados puedan ser pintados o marcados fácilmente en cualquier color o tratados con cualesquiera otros adhesivos o revestimientos útiles después de la fabricación. Con estas propiedades mejoradas en la superficie, la superficie injertada puede ser codificada fácilmente en colores después de la fabricación y/o marcada con letras, números y otros indicios. En otra modalidad preferida, los artículos injertados pueden ser fácilmente fijados a otros artículos por medio de sistemas adhesivos o de tipo pegamento. En una modalidad preferida opcional, el injerto de la superficie interior, por ejemplo, de un tubo de soporte a base de PE, puede permitir la aplicación, después de la fabricación, de revestimientos conocidos en la técnica que reducirán la penetración de disolventes del tubo de soporte y/o retardar el crecimiento microbiano dentro de un sistema de tubos llenos de fluido, según sea necesario.

ES 2 269 407 T3

En otra modalidad preferida, se combinan opcionalmente otros componentes con la composición líquida. Tales otros componentes incluyen, por ejemplo, uno o más colorantes o pigmentos que imparten en el revestimiento injertado una propiedad termo-reflectante, así como cualesquiera otros componentes conocidos en la técnica y normalmente añadidos a pinturas y revestimientos. Dichos colorantes reflectantes incluyen, solo a modo de ejemplo, polvos metálicos finamente divididos, en una proporción suficiente para proporcionar en el revestimiento injertado acabado una apariencia metálica y reflectante. Dichos polvos metálicos incluyen, sin limitación, aluminio, cobre, latón, acero inoxidable, oro, cromo y/o cualquier otro material en polvo adecuado que imparta un brillo termo-reflectante. Opcionalmente, se emplean otros colorantes reflectantes, por separado o en combinación con polvos metálicos. Tales otros colorantes reflectantes incluyen, por ejemplo, polvos de dióxido de titanio, óxido de zinc y/o combinaciones de los mismos, en proporciones que impartan en el revestimiento acabado una apariencia blanca reflectante.

En otra modalidad preferida, se mezclan colorantes o pigmentos inorgánicos u orgánicos que imparten una marca de color que no es blanca ni metálica, con la solución de injerto o se enlazan covalentemente por métodos bien conocidos en la técnica a uno o más de los componentes de la composición líquida. Estos incluyen colorantes que imparten colores rojo, verde, naranja, amarillo, azul, violeta y variaciones de los mismos. Los colorantes adecuados para esta finalidad incluyen, solo a modo de ejemplo, Tint Ayd EP o UL (Red), verde amarillo, y/o combinaciones de los mismos, comercialmente disponibles, por ejemplo, en Daniel Products, Jersey City, New Jersey). Tales otros pigmentos o colorantes incluyen, por ejemplo, óxido de zirconio, zircón, óxido de zinc, óxido de hierro, óxido de antimonio y en particular los tipos revestidos de TiO_2 resistentes a la intemperie. Los pigmentos se pueden mezclar también con un material extendedor adecuado que no contribuya de manera importante a la opacidad. Extendedores adecuados incluyen sílice, barita, sulfato cálcico, silicato de magnesio (talco), óxido de aluminio, silicato de aluminio, silicato cálcico, carbonato cálcico (mica), silicato de potasio-aluminio y otras arcillas o materiales de tipo arcilla. Cuando están presentes, los pigmentos y extendedores se encuentran normalmente a un nivel de alrededor de 0,1 a 1,0 parte en peso por parte en peso de los componentes poliméricos de la composición de injerto, con respecto al peso en seco.

Otros componentes opcionales de la composición líquida de la solución de injerto y del revestimiento por injerto así formado incluyen, por ejemplo, antioxidantes, compuestos absorbentes de UV y otros estabilizantes bien conocidos en la técnica y en proporciones también bien conocidas. La composición de esta invención puede incluir también opcionalmente otros ingredientes en cantidades como en las que generalmente se incluyen en formulaciones de pinturas y lacas, tales como agentes humectantes, surfactantes, bactericidas, fungicidas, inhibidores del mildew, emulsionantes, agentes de suspensión, agentes controladores del flujo tales como ceras o dispersiones de cera, agentes de igualación, agentes espesantes, agentes controladores del pH, agentes deslizantes tales como sílice o arcilla y similares.

En otra modalidad, cualquiera de los monómeros anteriormente descritos, incluyendo, solo a modo de ejemplo, poliuretano disperso en combinación con, por ejemplo, prepolímeros epoxi Epi-Rez™ (Shell Chemical Co., Parsippany, New Jersey) y NeoRez™ R9679 (Avecia, Inc., Charlotte, North Carolina), se enlazan previamente con colorantes o pigmentos del color adecuado mediante métodos conocidos en la técnica con el fin de proporcionar en los sustratos de PE tratados una superficie totalmente injertada y permanentemente coloreada. En la técnica se conocen métodos para enlazar colorantes o pigmentos a estos monómeros. Por ejemplo, los colorantes y/o pigmentos deseados se disuelven en la solución de monómeros/prepolímero y luego se aplican al sustrato deseado por cualquier método eficaz (por ejemplo, inmersión o pulverización), seguido por curado, por ejemplo, a 66°C (150°F) aproximadamente durante un tiempo de alrededor de 20 a 30 minutos.

Los prepolímeros y/o monómeros se emplean preferentemente en la solución de injerto en una concentración de alrededor de 0,1 a 50% en peso, con respecto a la solución. Más preferentemente, los prepolímeros y/o monómeros se emplean en una concentración de alrededor de 0,1 a 20% en peso, con respecto a la solución.

De este modo, los reactivos deseados, por ejemplo, prepolímero o prepolímeros y/o monómeros, catalizador, sistema iniciador del injerto y otros ingredientes de la composición se mezclan en un recipiente con un disolvente o disolventes compatibles para formar la Parte A.

Según otra modalidad más, se añaden uno o más agentes ignífugos a la formulación, por ejemplo, se añaden a la Parte A. Opcionalmente, se emplea cualquier composición ignífuga conocida en la técnica que sea compatible y miscible con los componentes y disolventes de la formulación. Por ejemplo, puede emplearse fácilmente ignífugos orgánicos o inorgánicos a base de fósforo, conocidos en la técnica.

En particular, el ignífugo es un ignífugo a base de fósforo tal como, por ejemplo, ésteres fosfatos clorados, derivados de melamina, ésteres fosfatos oligómeros, producto de bromoariléter/fosfato y fosfonatos. Ejemplos de ignífugos incluyen metilfosfonato de dimetilo, N,N-bis(2-hidroxietil)aminometilfosfonato de dietilo, cloroalquifosfato/fosfonato oligómero, tri(1,3-dicloroisopropil)fosfato, fosfonato oligómero, por citar solo unos pocos.

Estos tipos de agentes ignífugos y otros pueden encontrarse, por ejemplo, en Akzo Nobel Chemicals, Inc., Dobbs Ferry, New York, con el nombre registrado Fyrol™. Otros ignífugos incluyen, por ejemplo, triarilfosfatos isopropilados, alquilarilfosfatos, t-butil-triarilfosfatos, triarilfosfatos y difenilfosfato de resorcinol, los cuales son disponibles, por ejemplo, en Akzo Nobel Chemicals, Inc., *supra*, con el nombre registrado Fyroxflex™ y Phosflex™. Los productos Akzo Phosflex™ incluyen, por ejemplo, tributilfosfato, éster de trifenilfosfato isopropilado, por citar solo unos cuantos.

ES 2 269 407 T3

Tal y como aquí se ejemplifica, el metilfosfonato de dimetilo, disponible como Fyrol™ DMMP en Akzo Nobel Chemicals, Inc., se mezcla en la formulación, solo y/o en combinación con cualquier otro material ignífugo adecuado. La siguiente tabla resume los aditivos ignífugos suministrados por Akzo Nobel Chemicals, Inc., tanto por sus nombres genéricos como por sus nombres registrados, y se ofrece solo con fines de conveniencia para el lector y no ha de ser considerada como limitativa de manera alguna del alcance de la invención.

<u>Nombre comercial Akzo</u>	<u>Esteres fosfatos clorados</u>
10 Fyrol™ FR2	tri(1,3-dicloroisopropil)fosfato
Fyrol™ CEF	tri(2-cloroetil)fosfato
Fyrol™ PCF	tri(2-cloroisopropil)fosfato
15 Fyrol™ 38	tri[1,3-dicloroisopropil]fosfato
	<u>Esteres fosfatos oligómeros</u>
20 Fyrol™ 25	cloroalquilfosfato/fosfonato oligómero
Fyrol™ 51	fosfonatos oligómeros
Fyrol™ AH	
Fyrol™ 38	cloroalquilfosfato oligómero
25	<u>Fosfatos inorgánicos</u>
Fyrex™	sal fosfato de diamonio y monoamonio
30 Flexible Fyrex™	sal fosfato de diamonio y monoamonio
	<u>Fosfonatos monómeros y oligómeros</u>
35 Fyrol™ DMMP	dimetil-metilfosfonato
Fyrol™ 6	dietil-N,N-bis[2-hidroxietyl] aminometilfosfonato
	<u>Derivados de melamina</u>
40 Fyrol™ MC	cianurato de melamina
Fyrol™ MP	fosfato de melamina
45	<u>Producto de bromoariléter/fosfato</u>
Fyrol™ PBR	óxido de pentabromodifenilo/éster fosfato

50 Los ignífugos se añaden a la Parte A en una proporción que mejora las propiedades ignífugas del revestimiento de injerto sin deteriorar otras propiedades deseables como las aquí descritas y definidas. De este modo, en base a lo anterior, el experto en la materia podrá apreciar qué cantidades/proporciones del ignífugo han de añadirse a la Parte A. Solo a modo de ejemplo, el componente o componentes ignífugos se añaden a la Parte A en una proporción de alrededor de 0,1 a 10% en peso. Más particularmente, el ignífugo se añade a la Parte A en una proporción de alrededor de 0,5 a 5% en peso. Con preferencia, cuando el ignífugo es, por ejemplo, Fyrol™ DMPP, se añade en una proporción de alrededor de 0,5 a 3% en peso, o más.

60 El pH de la formulación líquida de la composición estará preferentemente entre alrededor de 6-8, para ajustar el pH según sea necesario, cantidades adecuadas de un ácido apropiado, por ejemplo, ácido fosfórico o acético, o de una base, por ejemplo, hidróxido sódico, amoníaco o hidróxido amónico.

Formulación de la Parte B

65 La Parte B de la solución de injerto se prepara como una solución separada para contener un promotor de la polimerización, tal como un compuesto reticulante. Esta estrategia evita la gelificación o endurecimiento prematuros de la composición durante periodos de almacenamiento. Compuestos reticulantes adecuados incluyen cualesquiera reticulantes conocidos en la técnica que reaccionarán con, y mejorarán la reticulación de, los monómeros o prepolímeros

ES 2 269 407 T3

empleados en el procedimiento de injerto. Dicho promotor de la polimerización es particularmente deseable cuando el componente polimérico contiene grupos funcionales que son capaces de experimentar reacciones de condensación iónica, por ejemplo, carboxi, hidroxilo o epoxi.

5 Los promotores de la polimerización o agentes reticulantes adecuados incluyen resinas amino a base de melamina tales como hexametoximetilmelamina, resinas de benzoguanamina, resinas de urea-formaldehído, resinas a base de glicolurilo y materiales similares. Los agentes reticulantes preferidos son aquellos que son activos a temperatura ambiente, es decir, 20 a 30°C aproximadamente, e incluyen epoxi silanos tales como gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y aziridinas polifuncionales. En particular, el reticulante seleccionado
10 es reactivo con grupos carboxilo del prepolímero o polímero.

El reticulante aquí ejemplificado es un reticulante líquido a base de una aziridina polifuncional, tal como, por ejemplo, ácido 1-aziridinpropanoico, éster de 2-metil-, 2-etil-2-(3-(2-metil-1-aziridinil)-1-oxipropoxi)metil)-1,3-propanodiol comercializado por Zeneca Resin, Wilmington, Mass, con el nombre comercial Crosslinker CX-100™. Este
15 es un material trifuncional con un peso equivalente de 156 y que se emplea para reticular monómeros, prepolímeros y/o polímeros con una funcionalidad carboxilo reactiva, en sistemas tanto a base de agua como a base de disolventes orgánicos.

Opcionalmente, en la Parte B se proporcionan otros componentes conocidos en la técnica, incluyendo, solo a modo de ejemplo, endurecedores, estabilizantes y similares. Para aquellas modalidades que comprenden monómeros o precursores epoxi, los agentes endurecedores o de curado incluyen, por ejemplo, endurecedores o agentes de curado
20 tales como, por ejemplo, aquellos que comprenden amidoaminas, poliamidas, aminas cicloalifáticas y similares. Los agentes de curado o endurecedores epoxi poliamínicos, por ejemplo, incluyendo aquellos que comprenden trimetilhexametildiamina, son suministrados comercialmente, por ejemplo, por Air Products and Chemicals, Inc., Allentown,
25 Pennsylvania.

La solución y el procedimiento de injerto

Las Partes A y B se mezclan en una proporción adecuada, se agita hasta obtener una solución uniforme y la solución
30 de injerto resultante se aplica al sustrato de PE a tratar. El tiempo necesario para que la reacción llegue a su término depende de la temperatura de reacción, reactivos empleados y proporciones deseadas del PE injertado. En general, la solución se seca al aire sobre el sustrato de PE y luego se cura por aplicación de calor durante un periodo de tiempo comprendido, por ejemplo, entre 1 y 4 horas aproximadamente, a una temperatura que oscila, por ejemplo, entre
35 38°C (100°F) y 66°C (150°F) aproximadamente. Cuando el curado por calor resulte indeseable, el sustrato revestido se puede dejar opcionalmente curar a temperatura ambiente, por ejemplo, 25-30°C, durante un periodo de hasta 6 o más días.

Confirmación de las propiedades de la superficie injertada

40 Los revestimientos por injerto fueron ensayados también respecto a su capacidad para resistir la fusión y detener el fuego durante un periodo de tiempo, por exposición a una fuente normalizada de calor radiante intenso, como se describe con mayor detalle en los ejemplos *infra*. La energía superficial fue ensayada empleando tintas con capacidad de humectación, normalizadas como se describe a continuación.

Ensayo de la energía superficial

Son disponibles varios métodos conocidos en la técnica para determinar la mejora en la adhesión a superficies de pinturas, cementos, adhesivos y similares. Las superficies revestidas por injerto de muestras de PE fueron ensayadas respecto a su energía superficial mediante un ensayo comercial normalizado de la capacidad de humectación
50 de superficies empleando tintas de tensión superficial conocida. Las propiedades de adhesión y/o capacidad de pintado de las superficies injertadas depende de la energía superficial. Una tinta con capacidad de humectación comercialmente disponible es la Corona-plus Pro-Dyn Test Ink™ (Vetaphone Company, Denmark). Las tintas del ensayo son formuladas en rotuladores normalizados, empleando tintas clasificadas por su tensión superficial en dinas/cm². Si se marca una superficie y la línea de tinta se disgrega en pequeñas gotitas (retículas) en el plazo de 3 segundos, entonces la superficie tiene una energía superficial menor que la clasificación de tensión superficial de la tinta. En esencia, si el sustrato puede ser humectado por la tinta, la energía superficial de la superficie tratada (por
55 ejemplo, el revestimiento por injerto ensayado) es mayor que la clasificación de la tensión superficial de la tinta, en dinas/cm².

60 Estas tintas de ensayo son marcadas en incrementos de 2 dinas/cm², de manera que se determina fácilmente la energía superficial de los revestimientos injertados y se ha comprobado que los artículos de muestra revestidos por injerto, producidos en los siguientes ejemplos, tienen una energía superficial de al menos 56 dinas/cm², lo cual se encuentra dentro de los límites de los reactivos de ensayo disponibles en el momento de realizar el ensayo. Cabe esperar la confirmación de resultados superiores de energía superficial, por ejemplo de hasta 80 dinas/cm² y más,
65 cuando pueda disponerse de reactivos de ensayo de la capacidad de humectación que presenten límites más grandes de tensión superficial.

ES 2 269 407 T3

Ejemplos

Los siguientes ejemplos sirven para aportar una mayor apreciación de la invención, pero de manera alguna deberán ser considerados como limitativos del alcance eficaz de la invención.

Ejemplo 1

(Comparativo)

Formulación de injerto a base de disolvente con prepolímero uretánico

Una muestra de placa de polietileno (HDPE de alrededor de 15 x 60 cm) se trató injertando monómero de uretano y silano en la superficie de HDPE. Los reactivos se muestran en la siguiente tabla 1.

TABLA 1

<u>Parte A</u>	<u>Partes en peso</u>
Uretano alifático de curado por humedad M27-X-63	100,0
Tolueno	10,0
Pasta de aluminio 251 PA	8,0
Silquest™ Silane A-171™ (OSi Specialties, Inc., Danbury Connecticut)	1,0
Peróxido MEC (0,1% en solución de MEC)	0,2
Perclorato de plata (0,1% en solución de MEC)	0,1
<u>Parte B</u>	
Reticulante CX-100	1,8

Preparación de la Parte A

Se puso en un recipiente un prepolímero uretánico alifático de curado por humedad M27-X-63 y al mismo se añadieron monómeros, catalizador, sistema iniciador del injerto y los otros ingredientes de la composición en las proporciones en peso mostradas en la tabla 1 *supra*. La mezcla resultante se agitó entonces hasta formar una solución uniforme de la Parte A.

Preparación de la formulación

La solución de la Parte A se mezcló, en un recipiente separado, con la solución de la Parte B en las proporciones mostradas anteriormente en la tabla 1. La formulación mezclada se agitó hasta formar una solución uniforme para el procedimiento de injerto.

Aplicación del revestimiento de injerto

Las muestras de polietileno y piezas relacionadas se revistieron con la solución de injerto por pulverización. Las piezas revestidas se secaron al aire durante 30 minutos, se sometieron a curado durante 2 horas a 82° C (180°F) o en condiciones ambientales durante 1 día. Las muestras revestidas así preparadas fueron estudiadas respecto a varias características.

A través del ensayo se comprobó que el revestimiento de injerto tiene una energía superficial de al menos 56 dinas/cm², confirmándose así la mejora en las propiedades de adhesión y capacidad de pintado.

Ejemplo 2

(Comparativo)

Formulación de injerto a base de agua con prepolímero uretánico

Además de la formulación de injerto a base de disolvente del ejemplo 1, se prepararon también formulaciones de injerto a base de agua. La siguiente tabla 2 proporciona una formulación uretánica a base de agua.

ES 2 269 407 T3

TABLA 2

	<u>Parte A</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Prepolímero uretánico NeoRez 9679	100,0
	Epi-Rez Resin 3515-W-60	7,0
	Agua desionizada ("DIW")	20,0
	Disolvente E-B	15,0
10	Pasta de aluminio 251 PA	8,0
	Silquest™ Silane A-151 (Witco OrganoSilicones Group/OSi Specialties, Inc.)	1,0
	Sulfato de hierro-amonio (1% en solución en agua)	0,2
	Peróxido de urea (1% en solución en agua)	0,1
15	<u>Parte B</u>	
	Reticulante CX-100	2,4

20 Preparación de la Parte A

Se puso en un recipiente el prepolímero uretánico NeoRez 9679 y al mismo se añadieron monómeros, catalizador, iniciador del injerto y los otros ingredientes de la composición en las proporciones descritas *supra* en la tabla 2. El contenido se agitó hasta formar una solución uniforme. Los ingredientes se emplearon en la proporción de concentración como la indicada en la composición en peso.

Preparación de la formulación completa

Se mezclaron los contenidos de la Parte A con la Parte B en las proporciones mostradas en la tabla 1. Se agitó entonces la mezcla hasta formarse una solución uniforme, como se describe en el ejemplo 1, *supra*.

Método de aplicación de la formulación

Se revistieron las piezas de polietileno por pulverización. Las piezas revestidas así preparadas se secaron al aire durante 30 minutos, seguido por curado a 82°C (180°F) durante 2 horas o en condiciones ambientales durante 1 día. Las piezas revestidas fueron estudiadas entonces respecto a varias características.

A través del ensayo se comprobó que el revestimiento de injerto tiene una energía superficial de al menos 56 dinas/cm², confirmando así la mejora en las propiedades de adhesión y capacidad de pintado.

Ejemplo 3

(Comparativo)

45 *Formulación de injerto a base de agua con prepolímeros de uretano y epoxi*

Se prepararon también formulaciones de injerto a base de agua combinando prepolímeros tanto a base de uretano como a base de epoxi. La siguiente tabla 3 ofrece una formulación de uretano/epoxi a base de agua.

50 TABLA 3

	<u>Parte A</u>	<u>Partes en peso</u>
55	Prepolímero uretánico NeoRez 9679	100,0
	Epi-Rez Resin 3515-W-60	7,0
	DIW	7,0
	Tint Ayd WD2673	8,0
	Silquest™ Silane 151 (Witco OrganoSilicones Group/OSi Specialties, Inc.)	1,0
60	Sulfato de hierro-amonio (1% en solución en agua)	0,2
	Peróxido de urea (1% en solución en agua)	0,1
	<u>Parte B</u>	
65	Reticulante CX-100	2,5

ES 2 269 407 T3

Las Partes A y B se combinan en las proporciones en peso indicadas y se trataron muestras de HDPE en la forma descrita anteriormente en los ejemplos 1-3.

5 A través del ensayo se comprobó que el revestimiento de injerto tiene una energía superficial de al menos 56 dinas/cm², confirmándose así la mejora en las propiedades de adhesión y capacidad de pintado.

Ejemplo 4

10 (Comparativo)

Solución de injerto 1 a base de disolvente orgánico con prepolímero epoxi

15 Se preparó otra fórmula de injerto y se aplicó a una muestra de polietileno por los mismos métodos descritos en el ejemplo 1, *supra*, pero empleando la siguiente composición diferente, como se muestra a continuación en la tabla 4.

20 TABLA 4

<u>Parte A</u>	<u>Partes en peso</u>
* (a) prepolímero epoxi Araldite GZ 488-N-40 resina epoxi (Ciba Geigy Corp.)	100,0
(b) D.R.R. G84 EK 40 resina epoxi (Dow Chemical)	100,0
Metiletilcetona	75,0
Xileno	20,0
30 Pasta de aluminio Eternabrite Premier 251 PA	8,0
Peróxido de metiletilcetona	0,2
Perclorato de plata (0,1% en solución de metiletilcetona)	0,2
Silquest™ Silane A-151 (OSi Specialties, Inc., Danbury Connecticut)	0,5
35 <u>Parte B</u>	
Desmodur CB-75	5,0
Poliisocianato aromático (Bayer Indust. Chemical Div.)	
40 Xileno	15,0

*opcionalmente, se puede emplear cualquiera de las resinas epoxi (a) o (b), pero en este ejemplo se utilizó (a).

45

Las Partes A y B se combinaron en las proporciones en peso indicadas y luego se pulverizó la mezcla sobre el sustrato de HDPE y se curó a temperatura ambiente durante 7 días o a 88°C (190°F) durante 2 horas.

50 A través de su ensayo, se comprobó que el revestimiento de injerto tiene una energía superficial de al menos 56 dinas/cm², confirmándose así la mejora en las propiedades de adhesión y capacidad de pintado.

55 Ejemplo 5

Solución de injerto 2 a base de disolvente orgánico con prepolímero epoxi e ignífugo

60 Se preparó una segunda fórmula de injerto a base de disolvente orgánico y se aplicó a una muestra de polietileno por los mismos métodos descritos en el ejemplo 1, *supra*, pero empleando la composición mostrada en la siguiente tabla 5.

65

ES 2 269 407 T3

TABLA 5

	<u>Parte A</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Prepolímero epoxi Araldite GZ488-N-40™ (Ciba Geigy)	3500,0
	Metiletilcetona	2625,0
	Xileno	700,0
	Acetato de celulosa (EE Acetate™, Pride Solvents and Chem. Co.)	350,0
10	Pasta de aluminio 251 PA	210,0
	Silquest™ Silane A-187 (Witco OrganoSilicones Group/OSi Specialties, Inc.)	50,0
	Sulfato de hierro-amonio (1% en solución de MEC)	25,0
	Perclorato de plata (1% en solución de MEC)	25,0
15	Fyrol™ DMMP (Akzo Nobel Chemicals, Inc., Dobbs Ferry, New York)	1000,0
<u>Parte B</u>		
20	Prepolímero uretánico	240,0
	Poliisocianato aromático (Desmodur CB-75™ (Bayer Indust. Chem. Div.)	
	Xileno	500,0

25 Las Partes A y B se mezclaron en la relación de Parte A:Parte B de 10:0,87. La formulación de injerto resultante se revistió por pulverización sobre el sustrato, seguido por una etapa de curado. El curado se realizó a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego calentando durante 30 minutos a 71-82°C (160-180°F).

30 A través de su ensayo, se comprobó que el revestimiento de injerto tiene una energía superficial de al menos 56 dinas/cm², confirmándose así la mejora en las propiedades de adhesión y capacidad de pintado.

35 Ejemplo 6

Revestimiento de injerto de color aluminio

40 Se preparó otra formulación de injerto empleando los componentes mostrados a continuación en la tabla 6. La Parte A se mezcló con la Parte B en la relación de 100:8,7 en peso. El revestimiento aplicado se secó al aire durante 30 minutos a temperatura ambiente y durante 30 minutos a 74°C (165°F).

TABLA 6

	<u>Parte A</u>	<u>Partes en peso</u>
45	Prepolímero epoxi Araldite GZ488-N-40	100,0
	Metiletilcetona	75,00
50	Xileno	20,00
	Acetato de celosolve	10,00
	Silane A1100	2,28
	Fyrol™ DMMP	31,50
55	Perclorato de plata (solución al 0,1%)	0,21
	Pasta de aluminio 251A	4,28
	Peróxido de MEC (solución al 1,1% en MEC)	0,20
60	<u>Parte B</u>	
	Desmodur CB-75™ (Bayer Indust. Chem. Div.)	6,86
	Xileno	14,28

65

ES 2 269 407 T3

Ejemplo 7

Revestimiento de injerto transparente

5 Se preparó otra formulación de injerto empleando los componentes mostrados en la siguiente tabla 7. La Parte A se mezcló con la Parte B en la relación de 100:25 en peso. El revestimiento aplicado se secó al aire durante 30 minutos a temperatura ambiente y durante 40 minutos a 77°C (170°F).

10 TABLA 7

<u>Parte A</u>	<u>Partes en peso</u>
15 Prepolímero epoxi Epon 815	100,00
Metiletilcetona	62,50
Tolueno	18,75
20 Silane A1100	25,00
Fyrol™ DMMP	2,50
Perclorato de plata (solución al 1,1% en MEC)	0,10
Peróxido de MEC (solución al 1,1% en MEC)	0,10
25 <u>Parte B</u>	
Endurecedor amínico Ancamine™ 1617	50,00
(endurecedor epoxi o agente de curado que comprende trime- 30 tilhexametildiamina de Air Products and Chemicals, Inc. Allentown, Pennsylvania)	

35 Ejemplo 8

Ensayo térmico

40 La mejora de la resistencia al fuego de un sustrato de HDPE proporcionada por el tratamiento de injerto del ejemplo 4, *supra*, se confirmó mediante ensayo térmico.

Método de ensayo

45 De forma breve, se sometieron muestras de los materiales de HDPE tratados, junto con controles sin tratar, al calor intenso de un panel de calentamiento por gas a 800°C en un aparato diseñado para esta finalidad, un Modelo B32 SX diseñado por BSM. El panel de calentamiento era de forma rectangular y medía 25 x 51 cm y tenía una potencia de 11.800 vatios. La muestra de HDPE tratada era de color claro y la muestra de HDPE sin tratar era del color negro típico encontrado en los tubos de producción convencional.

50 El aparato de ensayo B32 SX está provisto de una pantalla térmica que permite que el panel de calentamiento alcance una temperatura uniforme predeterminada antes de comenzar el ciclo de ensayo. De este modo, se conectó el panel de calentamiento y, una vez que alcanzó 800°C, las muestras se sujetaron en el aparato a una distancia de alrededor de 12,5 cm desde el elemento de calentamiento y se subió la pantalla térmica (tiempo 0). Se observaron las
55 muestras y se anotó, para cada muestra, el tiempo transcurrido hasta la ignición (fuego abierto y emisión de gotas en combustión).

Resultados para la muestra de HDPE sin tratar

60 Temperatura de la superficie radiante: 800°C

0:00 min: la muestra se colocó en el soporte de ensayo y se inició la exposición al calor.

65 3:40 min: la muestra ardió libremente emitiendo gotas en combustión de material plástico fundido.

ES 2 269 407 T3

Resultados para la muestra tratada por injerto del ejemplo 4

Temperatura de la superficie radiante: 800°C

5 0:00 min: la muestra se colocó en el soporte de ensayo y se inició la exposición al calor.

16:50 min: la muestra ardió libremente emitiendo gotas en combustión de material plástico fundido.

10 *Resultados para la muestra tratada por injerto del ejemplo 5*

Temperatura de la superficie radiante: 960°C

15 0:00 min: la muestra se colocó en el soporte de ensayo y se inició la exposición al calor.

18:00 min: la muestra ardió libremente emitiendo gotas en combustión de material plástico fundido.

Estos resultados confirman que a través del tratamiento por injerto se consigue un incremento importante en la resistencia al calor/tiempo hasta la ignición.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un sustrato revestido por injerto, cuyo sustrato comprende polietileno y un revestimiento por injerto enlazado covalentemente al mismo, en donde dicho revestimiento por injerto comprende un polímero o copolímero que no es de polietileno y un ignífugo, siendo preparado dicho sustrato revestido por injerto mediante un procedimiento que comprende:

(a) aplicar una composición líquida al sustrato;

10 en donde la composición líquida comprende:

15 (i) un monómero o prepolímero en una cantidad de 0,1 a 50% en peso de la composición líquida, seleccionado del grupo consistente en monómeros epoxi, uretanos alifáticos curables por humedad, prepolímeros uretánicos aromáticos, prepolímero silábicos, silanos vinil- y epoxi-funcionales, dispersables en agua, y combinaciones de los anteriores;

20 (ii) un iniciador del injerto a base de iones metálicos en una cantidad de 0,01 a 1,0%, en peso, con respecto al peso del prepolímero o monómero en la composición líquida, seleccionado del grupo consistente en iones de hierro, plata, cobalto, cobre y cerio;

(iii) un catalizador de peróxido en una cantidad de 0,1 a 5% en peso de la composición líquida, seleccionado del grupo consistente en peróxido de hidrógeno, un peróxido orgánico y combinaciones de los mismos;

25 (iv) un ignífugo;

(v) un promotor de la polimerización seleccionado del grupo consistente en un reticulante líquido de aziridina polifuncional y un poliisocianato aromático, y un disolvente o disolventes; y

30 (b) injertar la composición líquida sobre el sustrato.

2. Un sustrato revestido por injerto según la reivindicación 1, en donde el procedimiento comprende además preparar la composición líquida combinando una solución de una Parte A y una solución de una Parte B antes de aplicarse al sustrato,

35 en donde la solución de la Parte A comprende:

(i) el monómero o prepolímero en una cantidad de 0,1 a 50%, en peso de la composición líquida;

40 (ii) el iniciador del injerto a base de iones metálicos en una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, con respecto al peso de prepolímero o monómero en la composición líquida;

(iii) el catalizador de peróxido en una cantidad de 0,1 a 5% en peso;

45 (iv) el agente ignífugo en una cantidad de 0,1 a 10% en peso de la solución, y un disolvente o disolventes; y

en donde la solución de la Parte B comprende el promotor de la polimerización.

3. Un sustrato revestido por injerto según la reivindicación 1 o 2, en donde el agente ignífugo se elige del grupo consistente en ésteres fosfatos clorados, derivados de melamina, ésteres fosfatos oligómeros, producto de bromoariléter/fosfato y fosfonatos.

4. Un sustrato revestido por injerto según la reivindicación 2 o 3, en donde el monómero o prepolímero comprende una mitad epoxi y la solución de la Parte B comprende además al menos un endurecedor o agente de curado epoxi.

55 5. Procedimiento para modificar la superficie de un sustrato que comprende injertar covalentemente un revestimiento sobre el sustrato, cuyo sustrato comprende polietileno y cuyo revestimiento por injerto comprende un polímero o copolímero que no es de polietileno y un ignífugo, en donde el procedimiento comprende las etapas de:

60 (a) aplicar una composición líquida al sustrato;

en donde la composición líquida comprende:

65 (i) un monómero o prepolímero en una cantidad de 0,1 a 50% en peso de la composición líquida, seleccionado del grupo consistente en monómeros epoxi, uretanos alifáticos curables por humedad, prepolímeros uretánicos aromáticos, prepolímero silábicos, silanos vinil- y epoxi-funcionales, dispersables en agua, y combinaciones de los anteriores;

ES 2 269 407 T3

- (ii) un iniciador del injerto a base de iones metálicos en una cantidad de 0,01 a 1,0%, en peso, con respecto al peso del prepolímero o monómero en la composición líquida, seleccionado del grupo consistente en iones de hierro, plata, cobalto, cobre y cerio;
- 5 (iii) un catalizador de peróxido en una cantidad de 0,1 a 5% en peso de la composición líquida, seleccionado del grupo consistente en peróxido de hidrógeno, un peróxido orgánico y combinaciones de los mismos;
- (iv) un ignífugo;
- 10 (v) un promotor de la polimerización seleccionado del grupo consistente en un reticulante líquido de aziridina polifuncional y un poliisocianato aromático, y un disolvente o disolventes; y

(b) curar la composición aplicada mediante calentamiento o auto-curado.

- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en donde el procedimiento comprende además preparar la composición líquida combinando una solución de una Parte A y una solución de una Parte B antes de aplicarse al sustrato, en donde la solución de la Parte A comprende:

- 20 (i) el monómero o prepolímero en una cantidad de 0,1 a 50%, en peso de la composición líquida;
- (ii) el iniciador del injerto a base de iones metálicos en una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, con respecto al peso de prepolímero o monómero en la composición líquida;
- 25 (iii) el catalizador de peróxido en una cantidad de 0,1 a 5% en peso;
- (iv) el agente ignífugo en una cantidad de 0,1 a 10% en peso de la solución, y un disolvente o disolventes; y

en donde la solución de la Parte B comprende el promotor de la polimerización.

- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en donde el agente ignífugo se elige del grupo consistente en ésteres fosfatos clorados, derivados de melamina, ésteres fosfatos oligómeros, producto de bromoariléter/fosfato y fosfonatos.

- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, en donde el monómero o prepolímero comprende una mitad epoxi y la solución de la Parte B comprende además al menos un endurecedor o agente de curado epoxi.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en donde el sustrato es un polietileno que tiene una densidad de $0,930 \text{ g cm}^{-3}$ a $0,940 \text{ g cm}^{-3}$.

- 40 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en donde la composición aplicada se aplica a una temperatura de $15,5^\circ\text{C}$ (60°F) a $93,3^\circ\text{C}$ (200°F) durante un periodo de tiempo de 30 minutos a 6 días.

45

50

55

60

65