



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 256 215**

⑤① Int. Cl.:
C09D 7/12 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **01915038 .2**
⑧⑥ Fecha de presentación : **24.02.2001**
⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1173523**
⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2002**

⑤④ Título: **Procedimiento para la fabricación de un material en capas y material en capas así obtenido.**

③⑩ Prioridad: **29.02.2000 DE 100 09 690**
06.10.2000 DE 100 49 452

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.07.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.07.2006

⑦③ Titular/es: **Aluminium Féron GmbH & Co.**
Hammerbenden 1-13
52355 Düren, DE

⑦② Inventor/es: **Höls, Lothar;**
Hirt, Klaus y
Feron, Berthold

⑦④ Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 256 215 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 la fabricación de un material en capas y material en capas así obtenido.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un material compuesto por un sustrato y al menos una capa, en el que la capa está compuesta por una resina sintética modificada. La invención se refiere además a un material fabricado por un procedimiento de este tipo.

Los barnices pueden aplicarse sobre sustratos, por ejemplo plástico, madera, para fabricar materiales en capas. Tales materiales en capas deben presentar una resistencia al rayado y/o resistencia a la abrasión lo más alta posible. Para ello se conoce modificar correspondientemente los barnices, por ejemplo incorporar un red inorgánica en éstos.

Del documento DE4419234A se conoce un procedimiento de fabricación en el que se añade un agente de sililación poco volátil de manera líquida a óxidos inorgánicos de partículas finas en forma de un aerosol finamente espolvoreado. Entonces, el ácido silícico pirógeno altamente no polar obtenido de esta manera puede utilizarse como espesante en sistemas de resinas correspondientes. Por tanto, en este procedimiento se fabrica en primer lugar el ácido silícico "protegido" y después se introduce en la resina sintética.

En el procedimiento conocido del documento DE4402370A se pulveriza ácido silícico con un organosilano. Entonces, el ácido silícico modificado fabricado de esta manera puede utilizarse como espesante en sistemas de resinas. Por tanto, aquí también se aplica un procedimiento compuesto por dos etapas.

La invención se basa en el objetivo de poner a disposición un procedimiento con el que pueda fabricarse de manera sencilla un material compuesto por un sustrato y al menos una capa, con una resistencia al rayado y/o resistencia a la abrasión especialmente alta.

Este objetivo se alcanza según la invención mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

Por tanto, el procedimiento según la invención destaca porque se fabrica una resina sintética modificada que contiene un producto de reacción de un óxido inorgánico con un tamaño de partícula al menos en el intervalo nano y un silano, en el que este producto de reacción presenta un resto orgánico R' que no es accesible a ninguna reacción de polimerización, poliadición o policondensación. Como silano preferido se usa según la invención propiltrióxidosilano. Otro silano adecuado es propiltrimetoxisilano.

Para la modificación de los barnices de este tipo (resinas sintéticas) ya se propuso usar ácidos silícicos amorfos con redes ya presentes, cuyo tamaño de partícula está en el intervalo de nanómetros. Sobre la superficie de estas partículas se encuentran siloxano y grupos silanol que son accesibles a una reacción química. Con diferentes silanos y silazanos puede modificarse químicamente la superficie de las nanopartículas mediante una reacción. Por ejemplo, mediante una reacción de los grupos silanol con silanos organofuncionales puede alcanzarse una modificación superficial de las nanopartículas. Esta bifuncionalidad de los silanos organofuncionales permite tanto una reacción con materiales orgánicos como una reacción con materiales inorgánicos y por tanto provoca una organofilización de las partículas. Mientras que el grupo alcoxi contrae un enlace con la superficie del ácido

silícico con disociación del alcohol, el doble enlace, por ejemplo del viniltrióxidosilano, es accesible a una polimerización radicalica y se incorpora mediante endurecimiento por radiación o reacción térmica junto con iniciadores adecuados en una red resultante de poliácridatos de manera que se consiguen propiedades superficiales mejoradas, por ejemplo en lo referente a la resistencia al rayado.

Si los materiales compuestos cuya capa superior está compuesta por un sistema de acrilatos radicalicamente polimerizados muestran resistencias al rayado según DIN 53799, párrafo 4.15, que están muy por debajo de 1 N, según este procedimiento pueden alcanzarse valores de la resistencia al rayado que, dependiendo del material compuesto, alcanzan el valor décimo.

Otros experimentos han mostrado ahora que, de manera sorprendente, no debe tener lugar una envoltura de la parte organófila de la molécula de silano en una red orgánica para conseguir propiedades superficiales mejoradas. Esta conclusión se aprovecha según la invención mediante la fabricación de una resina sintética modificada, en la que el óxido inorgánico está unido a una estructura de fórmula $(MeO)_xSiR'$, en la que R' representa un resto orgánico que no es accesible a ninguna reacción de polimerización, poliadición o policondensación. Con esto se asegura que no tenga lugar ninguna envoltura química de este resto orgánico en la resina sintética base en el curado de la misma. Más bien está presente una mezcla puramente física entre la resina sintética base y las partículas del óxido inorgánico.

Si se hace reaccionar, por ejemplo los grupos OH presentes sobre la superficie de un ácido silícico nanodisperso, con propiltrióxidosilano y se formula una masa de recubrimiento (barniz) compuesta por este producto de reacción y un acrilato que endurece radicalicamente, entonces después del endurecimiento radicalico de esta mezcla proporcionalmente optimizada, que se aplicó previamente para la preparación de un material en capas sobre un material de soporte, resultan materiales en capas que en comparación con los acrilatos que endurecen radicalicamente mezclados con ácidos silícicos nanodispersos no modificados con silano, presentan una resistencia al rayado varias veces mejorada.

Por tanto, para conseguir propiedades superficiales mejoradas, ahora mismo no se ha previsto según la invención que los restos organófilos del silano reaccionado se incorporen químicamente en la matriz de resina sintética de la masa de recubrimiento. La base de la invención es que, más allá del estado de la técnica, que consigue propiedades superficiales mejoradas en la matriz de resina sintética mediante una envoltura química del resto de silano organófilo, según la invención no es necesaria una envoltura química. Especialmente no es esencial según la invención la disponibilidad de un doble enlace en el resto R' accesible a un endurecimiento radicalico para conseguir propiedades superficiales mejoradas.

Las masas de recubrimiento de este tipo pueden modificarse según los procedimientos habituales. Para la reacción pueden usarse ácidos silícicos adecuados cuyos tamaños de partícula estén al menos en el intervalo de nanómetros. Las mezclas de recubrimiento pueden modificarse con otros ácidos silícicos con el fin de deslustre o teñirse con colorantes para conseguir efectos de color. También pueden añadirse aditi-

vos para mejorar la nivelación, como aditivos conocidos para aumentar la resistencia al rayado.

Dependiendo de la selección de la matriz de resina, estos recubrimientos provistos con propiedades superficiales mejoradas pueden aplicarse directamente sobre sustratos para conseguir materiales en capas. La matriz de resina puede prepararse o modificarse, por ejemplo mediante las reacciones de polimerización conocidas, después de aplicar la masa de recubrimiento. También pueden prepararse materiales en capas que muestren cuadros de propiedades adicionales por medio de una construcción de varias capas de distintas masas de recubrimiento, por ejemplo en lo referente a un carácter decorativo mediante construcción de varios colores, en lo referente a posibles propiedades de envejecimiento dignas de mejorar o resistencias a productos químicos, y otras propiedades imaginables. Arbitrariamente, los sustratos utilizados también pueden ser tanto de una capa como de varias capas. Las masas de recubrimiento pueden aplicarse tanto por una cara como por las dos caras sobre los sustratos elegidos.

Las capas aplicadas pueden endurecerse, dependiendo de la composición de la resina, tanto radicalmente o iónicamente como mediante reacciones de condensación o mediante reacciones de adición. Además, los materiales en capas, que se fabrican como se ha descrito, también pueden fabricarse mediante un endurecimiento híbrido, es decir, por ejemplo una combinación de endurecimiento radicalmente y endurecimiento térmico o mediante una combinación de endurecimiento radicalmente y endurecimiento mediante reacciones de adición, etc. El curado siempre se refiere sólo a la resina base. No tiene lugar una reacción química de las partículas usadas para la modificación con la resina base.

En lugar del ácido silícico nanodisperso también pueden utilizarse otros óxidos, como por ejemplo óxido de circonio y óxido de aluminio. Además, el procedimiento descrito no se limita a la utilización de nanopartículas de óxido de silicio u otros óxidos que están unidos covalentemente mediante uno o varios átomos de oxígeno a un átomo de silicio del silano, sino que también en el presente documento puede utilizarse otro elemento en lugar del átomo de Si, por ejemplo aluminio o circonio.

La invención se explica detalladamente a continuación mediante ejemplos de realización.

Ejemplo 1

En un recipiente correspondiente se mezclan 28,06 kg de Sartomer 494[®] (resina acrílica, empresa Cray Valley) y 0,048 kg de 4-hidroxianisol y se calientan hasta 60-70°C. A esta vasija se añade una disolución de 0,15 kg de anhídrido del ácido maleico (catalizador) y 0,0536 kg de dodecilsulfato sódico (tensioactivo) en 1,073 kg de agua y en el plazo de 30 minutos 3,725 kg de propiltrióxosilano (PTEOS). A continuación se dosifica en el intervalo de temperatura indicado, con intensa agitación, 8,965 kg de Aerosil 200[®] (SiO₂) en el plazo de una hora. Se sigue agitando todavía tres horas. A continuación se enfría rápidamente la mezcla básica hasta temperatura ambiente, el barniz se diluye con acetato de etilo y se adiciona fotoiniciador al 3% (Darocure 1173[®] de Ciba Spezialitätenchemie). De esta manera se fabrica un componente A.

Una placa de PVC de 3 mm de espesor se recubre con el componente A y el recubrimiento se somete a

una polimerización radicalmente mediante radiación UV. Una segunda placa de PVC sólo se recubre con Sartomer 494[®] y se provee análogamente con el fotoiniciador. El peso de aplicación se ajusta al recubrimiento de la primera placa. Ambos grosores de recubrimiento ascienden a 25 µm. El recubrimiento de la segunda placa también se somete a una polimerización radicalmente mediante radiación UV.

Ambas placas con recubrimientos polimerizados se someten a un ensayo de rayado según EN 438.2. Mientras que la resistencia al rayado en la segunda placa de PVC (resina Sartomer 494[®]) es de aproximadamente 1,2 N, el recubrimiento de la primera placa (componente A) tiene una resistencia al rayado de 2,5 N. De esto resulta que, después del curado del barniz formado según la invención, resulta una resistencia al rayado mucho mejor que después del curado de un barniz habitual.

Ejemplo 2

Una banda dura de aluminio de grosor 100 µm se recubre con un barniz basado en Desmodur A 450[®] (componente de OH, Bayer AG), mezclado con la cantidad equivalente de un componente de isocianato (Desmophen N75[®], Bayer AG), de manera que resulta un peso de aplicación de 20 g/m². Los disolventes presentes en el recubrimiento se someten a un secado a 120°C hasta que se hayan evaporado todos los disolventes.

En otro experimento se sustituye en el componente A del ejemplo 1 el Sartomer 494[®] que va a reticularse radicalmente por una resina acrílica con funcionalidad OH y se elimina el fotoiniciador. Además, los grupos etoxi del PTEOS se sustituyen por grupos metoxi. De esta manera se obtiene un componente B. El componente B se mezcla adicionalmente con Desmophen A 450[®] al 25% y cantidad equivalente de Desmodur N 75[®], se diluye con acetato de etilo y también se aplica sobre una banda de aluminio, después de esto se evaporan los disolventes.

Ambas láminas de aluminio recubiertas se proveen después de un tiempo de reacción de 6 días con una pintura de imprimación en el reverso y se presionan contra papeles impregnados con resina fenólica con 90 hPa de presión a una temperatura de 145°C durante una duración de 15 minutos. Ambos materiales en capas resultantes se someten al ensayo de rayado según EN 438.2. Mientras que la capa sin componente B presentó una resistencia al rayado de 0,3 N, la capa provista con el componente B tenía una resistencia al rayado de 2 N. Con esto se confirmaron los resultados del ejemplo 1, también en el caso de un sistema de resina sintética base que se cura mediante una reacción de adición.

Ejemplo 3

Una banda dura de aluminio recubierta con un sistema de resina epoxi-melamina (peso de aplicación de aproximadamente 5 g/m²) se provee sobre la cara ya barnizada con un sobrebarniz de la siguiente composición: componente A 59,7 g, acetato de etilo 50,85 g, Epikote 1001[®] 16,95 g, Maprenal MP 980[®] 16,95 g, catalizador ácido 0,2 g, Syloid ED 50[®] 3,5 g/m².

En lugar de un fotoiniciador se añaden 0,1 g de un iniciador térmico (V65[®] de la empresa Waco) a la mezcla básica. El barniz se cura 45 s a 250°C. El reverso de una lámina de aluminio se provee con una pintura de imprimación para presionar contra papeles núcleo impregnados con resina fenólica y el material en capas se prepara según el procedimiento descrito

en el ejemplo 2. Las superficies de aluminio barnizadas se examinan en lo referente a la resistencia al rayado según EN 438.2. Mientras que el material de partida presentó un valor de 0,2 N, el valor del barniz modificado con PTEOS y ácido silícico pudo ascender hasta 2 N.

También se consiguen resultados comparables

cuando se eliminan a baja temperatura los disolventes que se encuentran en la formulación, se sustituye el iniciador térmico por un fotoiniciador y se reticula el recubrimiento mediante radiación UV. Por tanto, para la invención pueden usarse tanto el endurecimiento térmico como el endurecimiento por radiación UV y combinaciones de éstos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un material compuesto por un sustrato y al menos una capa, en el que la capa está compuesta por una resina sintética modificada, con las siguientes etapas:

a. Proporcionar una resina sintética líquida, un óxido inorgánico con un tamaño de partícula al menos en el intervalo nano y un silano con un resto orgánico R' que no es accesible a ninguna reacción de polimerización, poliadición o policondensación;

b. Mezclar los constituyentes con calentamiento y tratamiento catalítico ácido para fabricar la resina sintética modificada que contiene un producto de reacción, en el que el óxido inorgánico está unido mediante al menos un enlace covalente a una estructura de fórmula $(\text{MeO})_x\text{SiR}'$,

en la que Me representa Si, Al o Zr,

x significa 0-3,

R' posee el significado anterior y

las valencias libres de Me están unidas a

otro átomo de oxígeno o un grupo alcoxi;

c. Aplicar la resina sintética modificada sobre el sustrato; y

d. Curar de manera conocida la resina sintética modificada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como óxido inorgánico se proporciona dióxido de silicio, óxido de circonio u óxido de aluminio.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se usa una resina sintética líquida que puede curarse radicalica o iónicamente o mediante reacciones de condensación, reacciones de adición o mediante combinaciones de éstas y se endurece mediante endurecimiento por radiación, endurecimiento térmico o combinaciones de éstos.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como silano se usa propiltriétoxissilano.

5. Material fabricado mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes.

6. Material según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el peso de aplicación de la resina sintética modificada sobre el sustrato asciende a 5-100 g/m².

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65