

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 994**

51 Int. Cl.:

**C09D 4/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2009 E 09778445 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2358822**

54 Título: **Policarbonatos de alta transparencia con revestimiento resistente al rayado, procedimiento para su producción y utilización de los mismos**

30 Prioridad:

**15.11.2008 DE 102008057524**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**18.12.2013**

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)  
Glasuritstrasse 1  
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**GROENEWOLT, MATTHIJS;  
KUES, JAN-BERND;  
SCHROEDER, STEFANIE;  
CAVALEIRO, PEDRO;  
KARMINSKI, HANS-LEO y  
MICHAEL, GÜNTHER**

74 Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

**ES 2 434 994 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

Policarbonatos de alta transparencia con revestimiento resistente al rayado, procedimiento para su producción y utilización de los mismos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para revestir sustratos de policarbonato en el que sobre un sustrato de policarbonato se aplica un producto de revestimiento que incluye (A) al menos un aglutinante endurecible por radiación, (B) nanopartículas y (C) en caso dado disolventes, a los productos de revestimiento adecuados para ello y a los sustratos de policarbonato revestidos que se obtienen mediante dicho procedimiento.

10 Desde hace unos años se están utilizando cada vez más plásticos transparentes como sustitutos de cristales, por ejemplo para la producción de placas, ventanas, lentes para gafas, lentes ópticas o lunas para automóviles y aviones. Principalmente se ha establecido el uso de plásticos basados en policarbonatos y polimetilmetacrilatos.

La utilización de este tipo de plásticos es particularmente interesante en el sector del automóvil, ya que los plásticos permiten obtener formas que no pueden ser realizadas o sólo pueden ser realizadas con un gasto excesivo si se utiliza cristal como material. Por ejemplo, el policarbonato se ha impuesto rápidamente para el "acristalamiento" de los faros en los automóviles.

15 Además de la fácil conformabilidad, la ventaja de plásticos tales como el policarbonato radica, no exclusivamente, en que los plásticos tienen una densidad específica considerablemente inferior a la del cristal, lo que, por ejemplo, permite reducir claramente el peso del vehículo.

20 Además, el policarbonato es más viscoelástico que el cristal y, en consecuencia, puede absorber mejor los golpes de piedras por disipación de energía. Sin embargo, los plásticos tienen la desventaja de ser menos duros que el cristal. Esto conduce a una menor resistencia frente a deterioros mecánicos externos y, por consiguiente, a una menor resistencia al rayado y una menor resistencia a la abrasión. Por ello es necesario proteger estos materiales frente a la abrasión y el rayado, especialmente cuando se utilizan en entornos sometidos a grandes esfuerzos.

Sin embargo, precisamente en el campo del acristalamiento de automóviles existen unos requisitos estrictos establecidos por las normas ECE 43, ASTM 1044, ASTM 1003.

25 Para el revestimiento de policarbonatos con una capa resistente al rayado que de excelentes resultados en el ensayo de abrasión (ensayado con el test de Taber) se pueden utilizar sistemas poliméricos de diferentes composiciones.

30 Con este fin se utilizan diferentes sistemas sol-gel, entre otras cosas también con ayuda de procedimientos de plasma. Con frecuencia, estos sistemas se producen a partir de silanos modificados y alcóxidos por procesos de hidrólisis y condensación. Debido a la reactividad de estos sistemas, en la mayoría de los casos la estabilidad de almacenamiento de la mezcla de laca es muy corta. Además, en estos sistemas la estabilidad casi siempre dificulta el ajuste de un mayor contenido en sólidos.

35 Por otro lado, para el revestimiento de sustratos de policarbonato también se utilizan productos de revestimiento endurecibles por radiación. En el documento US-A-6.420.451 se describen productos de revestimiento endurecibles por radiación para revestir sustratos ópticos, por ejemplo lentes, de diferentes sustratos de plástico, por ejemplo de policarbonato. Además de acrilatos monofuncionales, los productos de revestimiento contienen acrilatos de uretano y óxidos metálicos coloidales, en particular partículas de SiO<sub>2</sub>. Debido a su contenido en partículas de óxidos metálicos, estos productos de revestimiento conducen a revestimientos con mayor resistencia al rayado y además presentan una buena adherencia sobre diferentes sustratos y alta compatibilidad con revestimientos antirreflectantes en el caso del revestimiento de lentes ópticas. En general, para asegurar la transparencia se debe elegir un tamaño de partícula pequeño en comparación con la longitud de onda de la luz visible, de modo que en estos productos de revestimiento se utilizan óxidos metálicos de escala nanométrica, con tamaños de partícula pequeños de entre 2 y 60 nm, preferentemente de entre 5 y 50 nm. En general, este tipo de nanopartículas se obtienen por química en húmedo y su precio es superior al de las partículas de dióxido de silicio obtenidas por pirólisis de llama.

45 En cambio, las nanopartículas de uso habitual en el comercio basadas en ácido silícico producido de forma pirogénica son considerablemente más económicas, de modo que, en productos de revestimiento para el revestimiento de sustratos de policarbonato, es absolutamente deseable sustituir las nanopartículas especiales utilizadas por ejemplo en el documento US-A-6.420.451 por este tipo de nanopartículas basadas en ácido silícico producido de forma pirogénica. Sin embargo, en la mayoría de los casos las nanopartículas correspondientes tienen un tamaño medio considerablemente mayor y, en consecuencia, en general no conducen a revestimientos transparentes.

50 Además, en el documento WO 2006/028518 A2 se describen productos de revestimiento endurecibles con UV que contienen al menos un (met)acrilato endurecible por radiación, partículas inorgánicas con un tamaño de entre 1 y 1.000 nm y en caso dado diluyentes reactivos. Preferentemente se utilizan nanopartículas de SiO<sub>2</sub> modificadas superficialmente con un tamaño de 5 a 80 nm, en particular inferiores a 50 nm, y con una distribución estrecha del tamaño de partícula. Estos productos de revestimiento se utilizan para la producción de revestimientos de alta

resistencia a la abrasión, en particular de sustratos de plástico, por ejemplo reflectores de carretera, o de revestimientos con estabilidad mejorada, como el revestimiento de papeles de filtro, por ejemplo para filtros de aceite. Sin embargo, en el documento WO 2006/028518 A2 no se describen sustratos de policarbonato.

5 Como se ha indicado, los productos de revestimiento adecuados para el revestimiento de policarbonato no sólo deben ser endurecibles para formar revestimientos resistentes al rayado, sino que también deben conducir a revestimientos transparentes con excelentes propiedades ópticas. El documento WO 2006/028518 A2 no incluye indicaciones sobre el modo en el que se podría lograr la transparencia requerida de los sustratos revestidos además de la resistencia al rayado.

10 Además, el documento DE 10 2006 020 987 A1 proporciona dispersiones de dióxido de silicio producido de forma pirogénica en disolventes orgánicos y su utilización en lacas, en particular en lacas transparentes. Las dispersiones de dióxido de silicio descritas en dicho documento tienen la ventaja de que las lacas transparentes que contienen estas dispersiones presentan un menor velo gris (valores de turbidez bajos, siendo el valor de turbidez la proporción en % de la luz dispersada en más de 2,5° con respecto al eje de la radiación) que las lacas transparentes con dispersiones de dióxido de silicio usuales. Esto se logra con una menor proporción aproximada de partículas de dióxido de silicio en comparación con las dispersiones de dióxido de silicio usuales. Las dispersiones descritas en dicho documento contienen partículas de dióxido de silicio donde entre un 20 y un 98% en peso de las partículas, preferentemente entre un 60 y un 95% en peso, tiene un tamaño de entre 10 nm y 1.500 nm, y entre un 2 y un 80% en peso de las partículas, preferentemente entre un 5 y un 40% en peso, tienen un tamaño de entre 1.500 nm y 4.000 nm.

20 Sin embargo, la turbidez aquí determinada, que es suficiente para las aplicaciones de laca transparente usuales, no es suficiente para la calidad óptica requerida en los revestimientos transparentes para policarbonatos. En este contexto, en el revestimiento originalmente no sometido a carga se debería dispersar menos de un 1% de la luz, es decir, los revestimientos deben presentar directamente después de su producción, es decir, antes de la carga (por ejemplo esfuerzos de rayado), un valor de turbidez < 1.

25 En la solicitud de patente WO 2009/118415 A1, todavía no publicada, se describen productos de revestimiento que contienen nanopartículas, reticulantes y un diluyente reactivo iónico. Como reticulantes se utilizan, además de numerosos otros compuestos con grupos reticulables, polímeros con grupos endurecibles por radiación, teniendo lugar el endurecimiento correspondientemente por radiación UV.

30 En el documento WO 2008/068154 A2 se describe un procedimiento para modificar sustratos orgánicos o inorgánicos donde sobre el sustrato se aplican productos de pre-tratamiento basados en nanopartículas que contienen al menos un grupo polimerizable unido químicamente a la superficie de las nanopartículas, secándose el sustrato después con radiación.

En el documento US 2007/281140 A1 se describen composiciones reflectantes, en particular tintas reflectantes, que, para lograr las propiedades reflectantes, contienen como componente esencial nanopartículas metálicas y pigmentos y que se utilizan para el revestimiento de documentos no falsificables.

35 El documento WO 2006/079543 A1 describe productos de revestimiento para sustratos metálicos que contienen un polímero en forma de nanopartículas, producido mediante hidrólisis de alquilsilanos, y nanopartículas de material de carga de óxidos de aluminio, circonio, silicio y hierro.

40 Además, en el documento WO 2005/056697 A2 se proporcionan productos de revestimiento endurecibles por radiación para producir revestimientos transparentes inhibidores de la corrosión, que contienen nanopartículas como componente esencial, además de aglutinantes endurecibles por radiación y ésteres de ácidos (poli)fosfórico etilénicamente insaturados.

Por otro lado, el documento WO 03/044099 A1 describe productos de revestimiento que, además de aglutinantes endurecibles por radiación, contienen nanopartículas con un tamaño de partícula medio de 1 a 20 nm y adicionalmente nanopartículas con un tamaño medio de 25 a 200 nm.

45 El documento WO 03/016411 A1 proporciona productos de revestimiento que, además de aglutinantes endurecibles por radiación, contienen nanopartículas con un tamaño de partícula primaria de 5 a 50 nm que han sido modificadas con un compuesto etilénicamente insaturado.

50 El documento WO 01/66653 A1 describe productos de revestimiento que contienen como componente esencial bis-silanos endurecibles con humedad y, en caso dado, adicionalmente, nanopartículas y en caso dado ácidos policarboxílicos o copolímeros basados en ácidos carboxílicos insaturados y uno o más monómeros seleccionados de entre el grupo consistente en etileno, propileno, estireno, butadieno, acrilamida y acrilonitrilo.

En el documento WO 02/24344 A2 se describe un procedimiento para revestir una banda metálica donde se utilizan productos de revestimiento endurecibles por radiación que contienen aglutinantes endurecibles por radiación, fotoiniciadores, inhibidores de corrosión y en caso dado nanopartículas.

El documento DE 100 04 499 A1 da a conocer un producto de revestimiento acuoso endurecible por radiación, en particular lacas base acuosas que, además de un aglutinante endurecible por radiación, contienen al menos un pigmento colorante y/o de efecto decorativo, así como nanopartículas monodispersas basadas en dióxido de silicio.

- 5 Por último, en el documento US 2002/111390 A1 se describen productos de revestimiento endurecibles por radiación para el revestimiento de sustratos ópticos, por ejemplo lentes, formados por diferentes sustratos de plástico, como por ejemplo policarbonato. Los productos de revestimiento contienen, además de acrilatos monofuncionales, acrilatos de uretano y óxidos metálicos coloidales, en particular partículas  $\text{SiO}_2$ .

### Objetivo

- 10 Así, la presente invención tiene por objetivo proporcionar productos de revestimiento adecuados para el revestimiento de sustratos de policarbonato y que conduzcan a revestimientos endurecidos de alta transparencia, poco velo gris (valores de turbidez inferiores a 1, determinados con el aparato Hazemeter AT-4727 de BYK-Gardner) y una buena resistencia al rayado y la abrasión. Además, los productos de revestimiento deben ser fácilmente manipulables y presentar una buena viscosidad de procesamiento y buena nivelación.

### Solución del objetivo

- 15 En vista del objetivo planteado mencionado, se descubrió un procedimiento para el revestimiento, en particular de sustratos de policarbonato transparentes, donde sobre un sustrato de policarbonato se aplica un material de revestimiento transparente que incluye (A) al menos un aglutinante endurecible por radiación con al menos dos grupos terminales etilénicamente insaturados, (B) nanopartículas y (C) en caso dado disolventes y/o en caso dado diluyentes reactivos, caracterizado porque
- 20 i) el producto de revestimiento contiene nanopartículas de dióxido de silicio (B),  
ii) las nanopartículas tiene un valor  $d_{50}$  entre 80 y 300 nm,  
iii) las nanopartículas (B) tienen una distribución de tamaño de partícula tal que  
25 menos del 15% en peso de las partículas tiene un tamaño inferior a 80 nm,  
entre el 75 y el 95% en peso de las partículas tiene un tamaño entre 80 y 300 nm,  
entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 300 y 1.000 nm y  
entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 1.000 nm y 10.000 nm,
- iv) y el producto de revestimiento contiene al menos un aditivo dispersante.

- 30 Otro objeto de la presente invención son los productos de revestimiento utilizados en este procedimiento, los sustratos de policarbonato revestidos que se obtienen mediante el procedimiento y la utilización de los mismos.

En vista del estado actual de la técnica resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que los objetivos en que se basaba la presente invención se pudieran resolver con ayuda del procedimiento según la invención.

- 35 En este contexto resulta particularmente sorprendente que los productos de revestimiento, a pesar de utilizar nanopartículas con un tamaño de partícula medio mayor en comparación con las del estado actual de la técnica (expresado aquí mediante el valor  $d_{50}$  entre 80 y 300 nm) se puedan endurecer para obtener revestimientos transparentes sin velo gris, es decir con un valor de turbidez bajo, inferior a 1, determinado con ayuda del aparato Hazemeter AT-4727 de BYK-Gardner. Además, los productos de revestimiento conducen a revestimientos con una buena resistencia al rayado y a la abrasión, es decir, el conjunto formado por el sustrato de policarbonato y el revestimiento satisface los requisitos del test de Taber. Además, otra ventaja es que los productos de revestimiento  
40 utilizados según la invención son fáciles de manipular y tienen una buena viscosidad de procesamiento y buena nivelación.

### Descripción de la invención

#### Producto de revestimiento utilizado según la invención

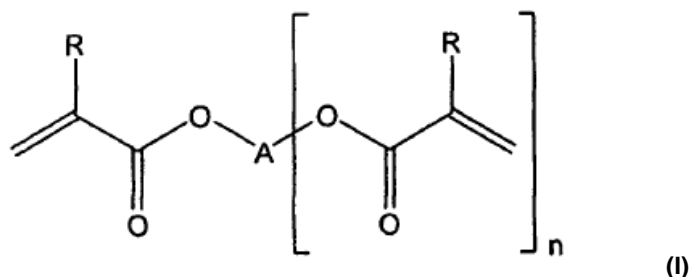
#### Aglutinante endurecible por radiación (A)

- 45 En principio, pueden utilizarse todos los oligómeros o polímeros accesibles para una polimerización inducida por radiación, tales como los llamados prepolímeros. Los componentes de aglutinante (A) disponen de al menos dos grupos terminales etilénicamente insaturados. Grupos terminales etilénicamente insaturados son, por ejemplo, grupos acrilato o metacrilato. Los dos o más grupos terminales etilénicamente insaturados pueden ser iguales o diferentes. Mientras que en el caso de los sistemas endurecibles por UV los grupos acrilato son grupos terminales preferentes, los metacrilatos con frecuencia se endurecen con haz electrónico.
- 50

Preferentemente, la cantidad de grupos terminales etilénicamente insaturados oscila entre 2 y 20, de forma especialmente preferente entre 2 y 14, de forma totalmente preferente entre 2 y 9 y en particular entre 2 y 8. Los grupos

terminales etilénicamente insaturados pueden ser iguales o diferentes dentro de una molécula de aglutinante, es decir puede haber por ejemplo grupos acrilato junto a grupos metacrilato u otros grupos etilénicamente insaturados.

En caso de presencia de grupos acrilato y/o metacrilato como grupos terminales etilénicamente insaturados del aglutinante, la estructura del aglutinante se puede representar mediante la fórmula general (I)



donde los grupos R representan, independientemente entre sí, hidrógeno o metilo, n es igual a 1 a 19 y A representa un grupo oligomérico o polimérico (n+1)-valente. Preferentemente A se selecciona de entre el grupo de poliuretanos, poliésteres, poliéteres, polimelaminas, polialofanatos, poliisocianuratos, poliepóxidos y polisiloxanos.

El valor de n oscila preferentemente entre 1 y 19, preferiblemente entre 1 y 13, de forma especialmente preferente entre 1 y 8 y de forma totalmente preferente entre 1 y 7.

Los sustratos de policarbonato revestidos producidos de acuerdo con el procedimiento según la invención presentan para todos los grupos A una elevada resistencia al rayado. Los aglutinantes de fórmula general (I) donde A representa un grupo poliuretano, poliéster, polialofanato o poliisocianurato han demostrado ser especialmente ventajosos en lo que respecta a una resistencia adicional a las sustancias químicas. En cuanto a una resistencia adicional a la intemperie, como grupos A se utilizan de forma particularmente preferente poliuretanos.

Las resinas de fórmula general (I) se denominan en general resinas de acrilato o metacrilato endurecibles por radiación. A diferencia de las resinas de acrilato o metacrilato clásicas, las resinas endurecibles por radiación tienen al menos dos enlaces dobles de carbono terminales. En el presente documento, por el concepto "terminal" en caso de un grupo A divalente exclusivamente lineal se entienden las posiciones alfa y omega de la molécula, mientras que, en el caso de las estructuras a modo de peine y dendríticas de A, el concepto "terminal" también incluye los extremos de peine o los extremos de los brazos.

Los compuestos de fórmula general (I) se obtienen mediante la incorporación de grupos terminales ácido acrílico o metacrílico en los prepolímeros derivados de los grupos A. Cuando los grupos A contienen grupos hidroxilo terminales, se puede unir por condensación ácido acrílico o metacrílico por la formación de un enlace éster. Cuando A porta grupos amino terminales, en lugar de los enlaces éster se forman enlaces amida. En principio se pueden utilizar todas las estrategias de enlace usuales para los especialistas en este campo. Por ejemplo, los grupos isocianato terminales de los grupos A se pueden someter a reacción con hidroxísteres de ácido acrílico o metacrílico. También es posible una reacción de adición entre el grupo carboxilo del ácido acrílico o metacrílico y grupos epoxi. En este caso se forman a su vez grupos hidroxilo, que están accesibles para una reacción con ácido acrílico o metacrílico o con sus cloruros de ácido.

Algunos ejemplos de aglutinantes que se reticulan preferentemente por radicales mediante radiación UV con al menos dos grupos terminales etilénicamente insaturados son poliuretanos, poliésteres, poliéteres, polimelaminas, polialofanatos, poliisocianuratos, poliepóxidos y polisiloxanos funcionalizados con multiacrilato y/o multimetacrilato, y sus formas oligoméricas, así como sus formas mixtas, por ejemplo poliesteruretanos mixtos. En este contexto, "multifuncional" significa al menos "difuncional".

Así, se pueden utilizar, por ejemplo, aglutinantes funcionalizados con multiacrilato, como epoxi-diacrilatos (Craynor 132 de la firma Sartomer), pentaeritritol-triacrilato propoxilado (Photomer 4171 de la firma Cognis Deutschland GmbH & Co. KG), melamina-pentaacrilato (Actilane 890 de la firma Akzo Nobel Chemical GmbH), oligómero de uretano-hexaacrilato alifático (Ebecryl 1290 de la firma UCB GmbH), oligómero de uretano-tetraacrilato alifático (Sartomer CN 925 de la firma Craynar) o éster-acrilato (DPHA de la firma UCB GmbH).

Seleccionando el esqueleto del polímero u oligómero A del aglutinante, es decir seleccionando por ejemplo el poliuretano, poliéster, poliéter, polimelamina, polialofanato, poliisocianurato, poliepóxido o polisiloxano, se puede influir en las propiedades del revestimiento endurecido, en particular en referencia a su resistencia frente a las sustancias químicas, resistencia a la luz, tenacidad, adherencia y resistencia a la abrasión. Especialmente los poliuretanos, poliésteres y poliéteres resultan ventajosos en su combinación de las propiedades arriba mencionadas, siendo totalmente preferentes los poliuretanos y poliésteres.

En lo que respecta a su arquitectura, además de los compuestos lineales de fórmula general (I), también entran en consideración compuestos con estructuras a modo de peine o preferentemente dendríticas. Entre los compuestos de fórmula (I) son particularmente preferentes aquellos con estructuras dendríticas y grupos terminales ácido acrílico o metacrílico. Entre éstos son preferentes a su vez aquellos cuyo esqueleto oligomérico es un poliéster dendrítico. Estos compuestos se caracterizan por viscosidades relativamente bajas, incluso en caso de altas masas molares, posibilitan altas densidades de reticulación y mejoran la resistencia al rayado y a las sustancias químicas. Además, se caracterizan por una contracción muy pequeña con endurecimiento rápido.

Si se utilizan poliésteres dendríticos modificados con acrilato y/o metacrilato, se puede prescindir del uso de fotoiniciadores (PI), en particular se puede prescindir de ellos por completo en caso de presencia en el compuesto de, por ejemplo, sinergistas amínicos, es decir, aminas con un grupo metileno cerca del nitrógeno. Los sinergistas amínicos tienen la misión de reducir la inhibición de oxígeno bajo formación de radicales. Por consiguiente, se puede prescindir del uso de sinergistas cuando el endurecimiento se lleva a cabo bajo exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte, tal como atmósfera de nitrógeno.

### Nanopartículas (B)

Una característica esencial de la invención es que los productos de revestimiento contienen nanopartículas de dióxido de silicio (B) con un valor  $d_{50}$  de 80 nm a 300 nm, preferentemente de 90 nm a 250 nm, y de forma especialmente preferente de 100 nm a 200 nm. El valor  $d_{50}$  se define como aquel tamaño de partícula en la distribución de tamaño de partícula donde el 50% en peso de las partículas tienen un tamaño más pequeño.

Otra característica esencial de la invención es que las nanopartículas (B) tienen una distribución de tamaño de partícula tal que

menos del 15% en peso de las partículas tiene un tamaño inferior a 80 nm,  
entre el 75 y el 95% en peso de las partículas tiene un tamaño entre 80 y 300 nm,  
entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 300 y 1.000 nm y  
entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 1.000 nm y 10.000 nm.

En particular, se utilizan nanopartículas con una distribución de tamaño de partícula tal que  
menos del 10% en peso de las partículas tiene un tamaño inferior a 80 nm,  
entre el 80 y el 90% en peso de las partículas tiene un tamaño entre 80 y 300 nm,  
entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 300 y 1.000 nm y  
entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 1.000 nm y 10.000 nm.

La determinación de la distribución de tamaño de partícula se realiza preferentemente de acuerdo con el principio de difracción láser en un difractómetro láser (Horiba LA 920). Para ello, se toma en primer lugar una muestra de la dispersión de ácido silícico bajo agitación, que se traslada a un vaso de precipitado y se diluye por adición de disolventes y sin adición de aditivos de dispersión, de modo que se forma una dispersión con una proporción en peso de aproximadamente un 1% en peso de  $\text{SiO}_2$ . Directamente a continuación de la dispersión, se determina la distribución del tamaño de partícula de una muestra parcial de la dispersión con el difractómetro láser (Horiba LA-920). Para la medición se elige el índice de refracción relativo del disolvente. Todas las mediciones se llevan a cabo a temperatura ambiente. El aparato calcula automáticamente y representa gráficamente la distribución del tamaño de partícula y las magnitudes relevantes, por ejemplo el valor  $d_{50}$ , la distribución de tamaño de partícula  $q_3(x)$  (que corresponde a la suma de distribución diferenciada, es decir la primera derivada de la suma de distribución) o la suma de distribución  $Q_3(x)$ . Se deben observar las indicaciones de las instrucciones de uso.

Sorprendentemente, sólo la utilización de estas partículas de dióxido de silicio con la distribución totalmente especial de tamaño de partícula asegura que los revestimientos resultantes tengan una alta transparencia, aunque las nanopartículas presenten un tamaño de partícula medio claramente mayor que el tamaño de las nanopartículas utilizadas en productos de revestimiento conocidos para revestir sustratos de policarbonato u otros sustratos transparentes. En general se debe elegir un tamaño de partícula pequeño en comparación con la longitud de onda de la luz visible, para asegurar la transparencia del revestimiento resultante. Por ello, las nanopartículas utilizadas en los productos de revestimiento del documento US-A-6.420.451 tienen tamaños pequeños, de entre 2 y 60 nm, preferentemente entre 5 y 50 nm.

Como nanopartículas (B) se utilizan nanopartículas basadas en dióxido de silicio. Principalmente se utilizan los llamados ácidos silícicos pirogénicos, que se obtienen por hidrólisis de llama de compuestos de silicio-halógeno. En el comercio se pueden obtener partículas de este tipo, por ejemplo bajo la denominación Aerosil®, de la firma Evonik Degussa.

En los productos de revestimiento también se pueden utilizar nanopartículas cuya superficie esté modificada con compuestos monoméricos u oligoméricos. Las modificaciones superficiales se producen habitualmente por la unión de los grupos que se encuentran en la superficie de las nanopartículas, por ejemplo grupos hidroxilo, con compuestos monoméricos u oligoméricos. Por ello, estos compuestos monoméricos u oligoméricos contienen al menos un grupo afín con respecto a los grupos que se encuentran en la superficie de las nanopartículas. La unión puede tener lugar, por ejemplo, por enlace covalente, unión iónica o fisisorción. Preferentemente, la parte de los compuestos monoméricos u

oligoméricos que no es necesaria para la unión a la superficie de las nanopartículas sobresale total o parcialmente en el medio que las rodea.

Además del grupo necesario para la unión a la superficie de las nanopartículas, los compuestos monoméricos u oligoméricos utilizados para la modificación superficial pueden contener otros grupos funcionales que, por ejemplo, pueden reaccionar con el componente aglutinante (A). Una modificación superficial de este tipo se logra, por ejemplo, añadiendo a las nanopartículas silanos hidrolizables que todavía portan al menos otro grupo funcional.

Ejemplos de silanos hidrolizables adecuados para la modificación superficial de las nanopartículas incluyen aquellos que contienen, como grupo reactivo frente al aglutinante (A), un grupo vinilo, acrilato, metacrilato, glicidilo, amino, hidroxilo o un grupo mercapto.

Preferentemente, de acuerdo con la invención se utilizan nanopartículas (B) modificadas superficialmente basadas en ácidos silícicos silanizados, producidos de forma pirogénica, en particular basadas en ácidos silícicos producidos de forma pirogénica que presentan grupos dimetilsililo y/o monometilsililo fijados a su superficie. Estas nanopartículas (B) utilizadas de forma especialmente preferente se describen, por ejemplo, en el documento DE-A-10200602098 y se pueden producir, por ejemplo, modificando la superficie de un dióxido de silicio producido de forma pirogénica, en particular dióxido de silicio producido de forma pirogénica con una superficie BET de  $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ , con dimetildiclorosilano y/o con monometiltriclorosilano.

Preferentemente, a continuación se modifica la estructura del dióxido de silicio modificado superficialmente. Esta modificación estructural tiene lugar de forma conocida por acción mecánica. La modificación estructural puede realizarse por ejemplo con un molino de bolas o un molino de bolas de funcionamiento continuo. En caso dado, a continuación también se puede llevar a cabo una molienda posterior, por ejemplo con un molino de chorro de aire o de clavijas, y/o un recocado, por ejemplo en armario secador o de forma continua en lecho fluidizado. La preparación de ácidos silícicos silanizados producidos de forma pirogénica con estructura modificada se describe por ejemplo también en el documento WO 04/020532.

Estas nanopartículas utilizadas de forma especialmente preferente se pueden adquirir en el mercado bajo la denominación Aerosil® R9200, de la firma Evonik Degussa.

Las nanopartículas (B) se utilizan en el producto de revestimiento preferiblemente dispersas al menos en una parte del aglutinante (A) o, si se emplean varios aglutinantes (A) diferentes en el producto de revestimiento según la invención, dispersas al menos en una parte de al menos un aglutinante (A).

La dispersión de las nanopartículas en el o los aglutinantes tiene lugar bajo adición de al menos un aditivo dispersante adecuado de uso habitual en el mercado.

Preferentemente se utilizan aditivos de dispersión (D1) basados en ésteres de ácido fosfórico, que se basan en copolímeros de bloque de óxido de poliestireno (b)-óxido de polialquileño. De forma especialmente preferente se utilizan aditivos de dispersión (D1) basados en ésteres de ácido fosfórico, que se basan en copolímeros de bloque de óxido de poliestireno (b)-óxido de polialquileño, de fórmula estructural general (II)

**[RO(SO)<sub>a</sub>(EO)<sub>b</sub>(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>O)<sub>c</sub>(BO)<sub>d</sub>]<sub>x</sub>P(O)(OH)<sub>3-x</sub> (II)**

donde

R = grupo de cadena lineal, ramificado o cicloalifático de 1 a 22 átomos de carbono, preferiblemente R = grupo isononilo o butilo;  
 SO = óxido de estireno;  
 EO = óxido de etileno;  
 BO = óxido de butileno; y  
 a = 1 a 2;  
 b = 3 a 100;  
 c = 0 a 10;  
 d = 0 a 3;  
 x = 1 o 2; y  
 b ≥ a + c + d.

Estos aditivos de dispersión preferentes (D1) se describen, por ejemplo, en el documento EP-B-1 167 452. Están disponibles en el mercado por ejemplo bajo la designación Tego® Dispers 655, de la firma Evonik Degussa.

De forma especialmente preferente, de acuerdo con la invención se utiliza una mezcla de dos o más aditivos de dispersión, en particular una mezcla de al menos un aditivo de dispersión (D1) basado en ésteres de ácido fosfórico, que se basan en copolímeros de bloque de óxido de poliestireno (b)-óxido de polialquileño, y al menos un aditivo de dispersión (D2). De forma totalmente preferente, en este contexto se utiliza una mezcla de al menos un aditivo de

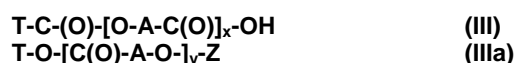
dispersión (D1) de fórmula estructural (II) y al menos un aditivo de dispersión (D2) diferente de (D1) basado en productos de reacción de polímeros amino funcionales, poliésteres y poliéteres.

5 La utilización de esta mezcla de al menos un aditivo de dispersión (D1) y al menos un aditivo de dispersión (D2) en las dispersiones de nanopartículas tiene como resultado un efecto reológico de las dispersiones de dióxido de silicio utilizadas según la invención considerablemente menor que el de los ácidos silícicos convencionales, lo que permite utilizar las nanopartículas de dióxido de silicio en concentraciones mayores sin influir negativamente en el aspecto de la superficie de la laca y además asegura una buena viscosidad de procesamiento del producto de revestimiento resultante.

En particular se utilizan aditivos de dispersión (D2) obtenidos por reacción parcial o total de

10 D2A) uno o más polímeros amino funcionales con

D2B) uno o más poliésteres de fórmula general (III)/(IIIa)



y

15 D2C) uno o más poliéteres de fórmula general (IV)/(IVa)



fórmulas donde

20 T es hidrógeno y/o un grupo arilo, arilalquilo, alquilo o alquenilo de 1 a 24 átomos de carbono, lineal o ramificado, en caso dado sustituido,

A es al menos un grupo bivalente seleccionado de entre el grupo de hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y aromáticos,

Z es al menos un grupo seleccionado de entre el grupo de los ácidos sulfónicos, sulfúricos, fosfónicos, fosfóricos, carboxílicos, isocianatos, epóxidos, en particular ácido fosfórico y ácido (met)acrílico,

25 B es un grupo de fórmula general (V)



donde a, b, c tienen, independientemente entre sí, un valor de 0 a 100,

con la condición de que la suma de a + b + c ≥ 0, preferentemente 5 - 35, en particular 10 - 20, y con la condición de que la suma de a + b + c + d > 0,

30 d ≥ 0, preferentemente 1 a 5,

l, m, n son, independientemente entre sí, ≥ 2, preferentemente 2 - 4,

x, y son, independientemente entre sí, ≥ 2.

Estos aditivos de dispersión (D2) se describen por ejemplo en el documento EP-A-1 685 895.

35 La dispersión de las nanopartículas (B) preferentemente utilizada según la invención se produce en particular mezclando y dispersando previamente las nanopartículas arriba descritas, preferentemente nanopartículas de dióxido de silicio modificadas estructuralmente, en particular nanopartículas de dióxido de silicio modificadas estructuralmente y modificadas superficialmente, que presentan grupos dimetilsililo y/o grupos monometilsililo en la superficie, al menos con una parte del aglutinante (A) o, si se utilizan varios aglutinantes (A) diferentes en el producto de revestimiento según la invención, al menos en una parte de los aglutinantes (A). De forma especialmente preferente, esta pre-dispersión contiene adicionalmente al menos un aditivo de dispersión (D2), en particular un aditivo de dispersión (D2) basado en productos de reacción de polímeros con funcionalidad amino, poliésteres y poliéteres. Esta dispersión se puede llevar a cabo por ejemplo con ayuda de un molino de perlas.

45 A continuación, a la pre-dispersión así obtenida se añade al menos un aditivo de dispersión (D1) y las nanopartículas se muelen con alta aportación de energía, por ejemplo utilizando un molino de bolas tal como Netzsch LabStar LS1, de la firma Netzsch-Feinmakltechnik GmbH, con elementos de molienda de ZrO<sub>2</sub> de un diámetro d = 0,65 mm, hasta obtener el tamaño de partícula deseado según la invención, con el valor d<sub>50</sub> de 80 a 300 nm.

No obstante, evidentemente también se pueden utilizar otras nanopartículas con los tamaños según la invención obtenidas mediante otros procedimientos usuales utilizando aditivos de dispersión adecuados, también diferentes a los aditivos de dispersión D1 o D2 arriba descritos.

50



**Disolvente (C) opcional y/o diluyente reactivo opcionalmente utilizados**

Los productos de revestimiento utilizados en el procedimiento según la invención también pueden contener en caso dado disolventes (C). Dado el caso, además del disolvente (C) o en lugar del disolvente (C), los productos de revestimiento utilizados según la invención también pueden contener diluyentes reactivos. En este contexto, es preferible utilizar diluyentes reactivos para evitar emisiones, ya que los diluyentes reactivos se copolimerizan con el componente (A). No obstante, los diluyentes reactivos o los disolventes se deben elegir de modo que, en la mezcla utilizada de disolventes y/o diluyentes reactivos, o de forma individual si se utilizan sin mezclar, se comporten en la mayor medida posible de forma ópticamente inerte con respecto al sustrato de policarbonato y no influyan negativamente en su transparencia. En este sentido, "inerte" significa que a simple vista no se puede percibir ninguna turbidez. Sin embargo, el concepto "inerte" no excluye la posibilidad de que los disolventes y/o diluyentes reactivos puedan hinchar selectivamente el sustrato de policarbonato, lo que puede contribuir a mejorar la adherencia. Además de reducir la viscosidad de los productos de revestimiento, otro objetivo de los disolventes y/o diluyentes reactivos es posibilitar una nivelación lo más uniforme posible de la composición del producto de revestimiento sobre el sustrato.

Como disolventes son particularmente adecuados etanol, isopropanol, n-butanol, acetato de etilo, acetato de butilo, nafta disolvente, metil etil cetona, 1-metoxipropilacetato-2, acetona o tetrahidrofurano, siendo particularmente preferentes combinaciones de diferentes disolventes. De forma especialmente preferente se utilizan combinaciones de los disolventes etanol, isopropanol, n-butanol, acetato de etilo, acetato de butilo, metil etil cetona y 1-metoxipropilacetato-2.

Como diluyentes reactivos se pueden utilizar por ejemplo ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico. Entre éstos se encuentran, por ejemplo, trimetilolpropano pentaeritrita y dipentaeritrita ésteres de ácido acrílico y metacrílico, triacrilato de glicerina alcoxilado o trimetacrilato de glicerina alcoxilado, por ejemplo triacrilato de glicerina propoxilado o trimetacrilato de glicerina propoxilado, tris(2-hidroxietil)isocianotriacrilato, tris(2-hidroxietil)isocianotrimetacrilato, éster de ácido carbónico modificado con ácido acrílico y oxazolidona, acrilato de isobornilo, acrilatos de tetrahidrofurilo, diacrilato de 1,6-hexanodiol, acrilato de laurilo, acrilato de isodecilo y acrilato de octildecilo.

**25 Otros componentes del producto de revestimiento utilizado según la invención**

Los productos de revestimiento utilizados en el procedimiento según la invención pueden contener ventajosamente fotoiniciadores (PI). Tal como ya se ha descrito, el tipo y la cantidad de fotoiniciadores añadidos depende del aglutinante (A) utilizado e incluso puede no utilizarse ningún fotoiniciador si se emplean acrilatos de poliéster dendríticos. Sin embargo, en este último caso resulta ventajoso que el producto de revestimiento contenga sinérgicos amínicos.

Como fotoiniciadores son particularmente adecuados aquellos del grupo consistente en alfa-hidroxicetonas, alfa-aminocetonas, fenilgioxilatos, bencildimetilcetales, monoacilfosfinas, bisacilfosfinas, óxidos de fosfina, metalocenos y sales de yodonio. Ejemplos preferentes son, entre otros, 1-hidroxiclohexil fenil cetona (Irgacure® 184), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (Irgacure® 1173), 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)encil]fenil]-2-metilpropan-1-ona (Irgacure® 127), 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona (Irgacure 2959), metil benzoiil formal (Darocure® MBF), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoiil)fenil-fosfina (Irgacure® 819) y óxido de (2,4,6-trimetilbenzoiildifenil)fosfina (Lucirin® TPO).

Además de los componentes arriba mencionados (A), (B), en caso dado (C), en caso dado (D1), en caso dado (D2), en caso dado (PI) y en caso dado diluyentes reactivos, los productos de revestimiento utilizados en el procedimiento según la invención también pueden contener otros aditivos típicos de lacas transparentes, como por ejemplo diluyentes, agentes fotoprotectores como absorbedores de UV y captadores de radicales, agentes de adhesión, purgadores de aire y humectantes.

Los componentes (A), (B), en caso dado (C), en caso dado (D1), en caso dado (D2), en caso dado (PI), en caso dado diluyentes reactivos, así como los aditivos típicos de lacas transparentes se pueden añadir al producto de revestimiento utilizado en el procedimiento según la invención en forma disuelta o dispersada. Los disolventes y/o diluyentes reactivos de estos componentes utilizados para ello se deben asignar, en lo que respecta al producto de revestimiento completo, al componente (C). Es decir, el componente (C) incluye también los disolventes y/o diluyentes reactivos que llegan al producto de revestimiento a través de los otros componentes. Para asegurar una nivelación especialmente buena del revestimiento y obtener así superficies especialmente lisas, también se pueden añadir al producto de revestimiento a utilizar según la invención agentes de nivelación de uso habitual en el comercio, por ejemplo Byk® 333, BYK® 310, BYK® UV3570. Con este tipo de adiciones se reduce la tensión superficial de la laca UV, con lo que se asegura una buena humectación del sustrato bajo las condiciones de aplicación correspondientes.

Para que el sustrato no se vea sometido de forma duradera a una radiación UV perjudicial, se pueden añadir absorbentes UV al producto de revestimiento utilizado según la invención. Ejemplos de éstos son 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenona, hidroxifeniltriazinas, oxalanilidas, hidroxifenilpirimidinas, derivados de ácido salicílico y cianoacrilatos según Lichtschutzmittel für Lacke, Editorial Curt R. Vincentz, Hannover, 1996, página 21.

También es posible utilizar captadores de radicales, como aminas impedidas estéricamente (Hindered Amine Light Stabilizer - HALS) o antioxidantes, que también evitan un deterioro duradero del revestimiento según la invención. Los representantes de antioxidantes más conocidos son los fenoles impedidos estéricamente. En cambio, en el caso de las aminas impedidas estéricamente (HALS), se utilizan prácticamente de forma exclusiva derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

En caso necesario se pueden utilizar agentes de adherencia, que aseguran la adherencia intermedia duradera al sustrato (por ejemplo policarbonato) y/o la imprimación. Ejemplos de estos aditivos son poliolefinas cloradas, poliésteres ácidos o aductos de ácido fosfórico. En caso dado también es necesario utilizar purgantes de aire para evitar la formación de burbujas en la superficie de la laca. Para ello son adecuados los purgantes de aire de uso habitual en el comercio, por ejemplo Byk-A 500, Byk-A 50, Byk-A 515, BYK 390, BYK 306, BYK 315 y BYK 356.

Preferentemente, los productos de revestimiento utilizados según la invención contienen, con respecto al peso del componente (A) más el peso de las nanopartículas (B) más el peso del diluyente reactivo (C) utilizado en caso dado:

- (A) entre un 30 y un 90, de forma especialmente preferente entre un 40 y un 85 y de forma totalmente preferente entre un 50 y un 80% en peso, de al menos un aglutinante endurecible por radiación (A),
- (B) entre un 10 y un 40, de forma especialmente preferente entre un 15 y un 30 y de forma totalmente preferente entre un 15 y un 25% en peso de nanopartículas (B), y
- (C) entre un 0 y un 40, de forma especialmente preferente entre un 5 y un 30% en peso de al menos un diluyente reactivo inerte frente al policarbonato.

Esto significa que el peso del componente (A), de las nanopartículas (B) y el peso del diluyente reactivo del componente (C) suman el 100%. En relación con el peso total del componente (A) más (B) y en caso dado más el diluyente reactivo se utiliza entre un 10 y un 40, preferentemente entre un 15 y un 30 y de forma especialmente preferente entre un 15 y un 25% en peso de nanopartículas de dióxido de silicio (B).

En caso de presencia de disolventes, éstos pueden estar contenidos en una cantidad hasta un 70% en peso con respecto al producto de revestimiento total.

Preferentemente, los productos de revestimiento utilizados según la invención contienen además entre un 0 y un 40% en peso, preferentemente entre un 10 y un 30% en peso, con respecto al peso de las nanopartículas (B), de al menos un aditivo de dispersión. De forma especialmente preferente, los productos de revestimiento utilizados según la invención contienen entre un 2,5 y un 15% en peso de al menos un aditivo de dispersión (D1) y entre un 5 y un 25% en peso de al menos un aditivo de dispersión (D2), refiriéndose las indicaciones de cantidades en cada caso al peso de las nanopartículas (B).

Por último, el producto de revestimiento contiene preferentemente entre un 0 y un 10, de forma especialmente preferente entre un 1 y un 8 y de forma totalmente preferente entre un 2 y un 7% en peso de uno o más fotoiniciadores (PI), refiriéndose las indicaciones de cantidades al peso total del aglutinante (A) más el peso del diluyente reactivo (C) utilizado en caso dado, y entre un 0,1 y un 15, de forma especialmente preferente entre un 0,5 y un 10 y de forma totalmente preferente entre un 0,8 y un 7% en peso de otros aditivos típicos de lacas transparentes, refiriéndose las indicaciones de cantidades al peso total del producto de revestimiento.

### Sustrato de policarbonato

En la presente invención, por "policarbonato" o "sustrato de policarbonato" se entienden tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Como es sabido, los policarbonatos pueden ser lineales o ramificados. Además, parte de los grupos carbonato de los homo- o copolicarbonatos pueden estar sustituidos por grupos éster de ácido dicarboxílico u otros grupos compatibles con policarbonato. Entre los grupos éster de ácido dicarboxílico son preferentes los grupos éster de ácidos dicarboxílicos aromáticos. Si los policarbonatos contienen grupos ácido dicarboxílico además de grupos ácido carbónico, también se habla de poliester carbonatos, que, como ya se ha indicado más arriba, también entran dentro del concepto de los policarbonatos. Si también están incluidos grupos éster de ácido dicarboxílico, éstos pueden estar presentes en una proporción hasta el 80 mol%, preferentemente entre el 20 y el 50 mol%.

Los policarbonatos se pueden preparar mediante procedimientos conocidos en la literatura. Procedimientos adecuados para la producción de policarbonatos son, por ejemplo, producción a partir de bisfenoles con fosgeno de acuerdo con el procedimiento de superficies límite de fases o el procedimiento de fase homogénea (procedimiento de piridina), o a partir de bisfenoles con ésteres de ácido carbónico de acuerdo con el procedimiento de transesterificación en fusión. Estos procedimientos de preparación están descritos, por ejemplo, en H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Tomo 9, páginas 31 a 76, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964. Los procedimientos de preparación mencionados también se describen en D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volumen 11, Segunda Edición, 1988, páginas 648 a 718 y en U. Grigo, K. Kircher y P. R. Müller "Polycarbonate" en Becker, Braun, Kunststoff-

Handbuch, Tomo 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Editorial Carl Hanser Munich, Viena 1992, páginas 117 a 299. El procedimiento de transesterificación en fusión se describe en particular en H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Tomo 9, páginas 44 a 51, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964 y en los documentos DE 10 31 512 A, US 3 022 272, US 5 340 905 y US 5 399 659. Los policarbonatos producidos mediante los procedimientos arriba descritos preferentemente tienen un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 12.000 a 400.000 g/mol, de forma especialmente preferente de 18.000 a 80.000 g/mol y de forma totalmente preferente de 22.000 a 60.000 g/mol.

Los policarbonatos o sustratos de policarbonato pueden presentar cualquier forma tridimensional, por ejemplo placas, ventanas, paredes de aislamiento acústico, lentes para gafas, lentes ópticas o partes de vehículos motorizados, como motocicletas, autobuses, camiones o turismos, vehículos industriales y/o partes de avión, por ejemplo lunas, en particular lunetas traseras y lunetas laterales fijas, así como cristales de faros o pantallas difusoras de vehículos, en particular automóviles y aviones y similares. Son especialmente preferentes los policarbonatos o sustratos de policarbonato transparentes, preferiblemente con una transmisión > 80 de la luz visible. También son adecuados como sustrato de policarbonato por ejemplo discos compactos (DC) o discos de vídeo digital o discos versátiles digitales (DVD).

### Aplicación y endurecimiento del producto de revestimiento y sustratos de policarbonato revestidos

La aplicación sobre el sustrato se lleva a cabo mediante procedimientos de revestimiento estándar, por ejemplo inmersión, inundación, inyección, aplicación a brocha, con rasqueta, con rodillo, pulverización, aplicación por cortina, *spincoating* o centrifugación. De forma especialmente preferente, el producto de revestimiento se aplica en un proceso de inmersión o inundación, así como aplicación por pulverización con espesor de capa reducido y buena nivelación.

Para ello, antes de la aplicación del producto de revestimiento, el sustrato de policarbonato se puede pre-tratar con una imprimación. Como imprimación son adecuadas, por ejemplo, las composiciones tal como se utilizan en el procedimiento según la invención, pero sin que contengan ninguna nanopartícula (B). Preferentemente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo sin tratar el sustrato con una imprimación. De forma especialmente preferente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo según un proceso de una sola capa, es decir aplicando una sola capa del producto de revestimiento directamente sobre el sustrato de policarbonato no pre-tratado de forma química.

Después de aplicar, en caso dado escurrir y a continuación airear el revestimiento de modo conocido por los especialistas, tiene lugar su endurecimiento. El endurecimiento puede realizarse por la acción de radiación de alta energía, por ejemplo radiación UV o haz electrónico. Preferentemente, como fuentes de radiación se utilizan emisores de mercurio de baja presión, de media presión, de alta presión y tubos fluorescentes, emisores de impulsos o emisores de excímeros, que preferentemente emiten luz en un rango de longitudes de onda  $\lambda = 200$  a  $700$  nm, de forma especialmente preferente de  $\lambda = 200$  a  $500$  nm y de forma totalmente preferente  $\lambda = 200$  a  $400$  nm. También son preferentes los sistemas emisores que, mediante una modificación del reflector, logran una carga térmica reducida del sustrato. Estos sistemas emisores se conocen como sistemas reflectores URS, de la firma IST Metz GmbH. La dosis de radiación que normalmente es suficiente para el endurecimiento por UV oscila entre  $100$  y  $6.000$  mJ/cm<sup>2</sup>, de forma especialmente preferente entre  $300$  y  $4.000$  mJ/cm<sup>2</sup> y de forma totalmente preferente entre  $300$  y  $3.000$  mH/cm<sup>2</sup>. Dependiendo de la distancia entre el sustrato y la lámpara UV, la potencia del emisor y el sistema de reflectores, se utilizan intensidades de irradiación UV entre  $100$  y  $3.000$  mW/cm<sup>2</sup>, de forma totalmente preferente entre  $100$  y  $1.500$  mW/cm<sup>2</sup>.

La irradiación se puede llevar a cabo bajo una atmósfera empobrecida en oxígeno. El concepto "empobrecida en oxígeno" significa que el contenido de oxígeno de la atmósfera es inferior al contenido de oxígeno del aire (20,95% en peso). En principio, la atmósfera también puede estar libre de oxígeno, es decir, se puede tratar de un gas inerte. Como gases inertes son adecuados dióxido de carbono, nitrógeno, gases nobles o gases de combustión. El intervalo preferente de un endurecimiento UV en atmósfera empobrecida en oxígeno oscila entre el 0,1 y el 5% en peso de oxígeno residual. Del mismo modo, la irradiación de la masa de revestimiento puede tener lugar bajo medios transparentes, como láminas de plástico, cristal o líquidos. La irradiación bajo atmósfera empobrecida en oxígeno tiene un efecto favorable, en particular en la posterior resistencia a las sustancias químicas, del revestimiento endurecido.

Después del endurecimiento, el revestimiento y el sustrato son transparentes. El revestimiento obtenido sobre el sustrato de policarbonato presenta, después del endurecimiento y antes de la carga, un valor de turbidez inferior a 1, determinado con el aparato Hazemeter AT-4727 de BYK-Gardner.

Después de una carga de rayado, medida con el test de Taber de acuerdo con ASTM 1044-05 y ASTM 1003-00, el revestimiento sometido a carga presenta un valor de turbidez  $\leq 15\%$ , preferentemente  $\leq 10\%$ , de forma especialmente preferente  $\leq 8\%$ , en cada caso determinado con ayuda del aparato Hazemeter AT-4727 de BYK-Gardner.

La funcionalidad del aglutinante (A) debería ser preferentemente de 2 a 20, preferentemente de 3 a 10 o de 3 a 9.

Otro objeto de la invención son sustratos de policarbonato que se pueden obtener mediante el procedimiento según la invención. En este contexto se puede tratar por ejemplo de placas, ventanas, lentes para gafas, lentes ópticas o partes

de vehículos y aviones, cubiertas, discos compactos, discos versátiles digitales o discos de vídeo digital. Otro objeto de la invención es el producto de revestimiento empleado en el procedimiento y la utilización del producto de revestimiento para revestir en particular sustratos de policarbonato transparentes.

La invención se explica más detalladamente a continuación por medio de ejemplos.

## 5 Ejemplo 1

### 1.1. Preparación de una dispersión 1 de nanopartículas 1 según la invención

30,1 kg de un acrilato de uretano tetrafuncional alifático modificado de uso habitual en el comercio, con un peso molecular promedio en número de 2.500 (Sartomer CN925, firma Craynor), se pre-dispersaron con 1,7 kg de un aditivo de dispersión de uso habitual en el comercio, basado en productos de reacción de polímeros con funcionalidad amino, poliésteres y poliéteres (aditivo de dispersión LA-D1045 de la firma Evonik Degussa) y 8,2 kg de un dióxido de silicio producido de forma pirogénica de uso habitual en el comercio con una superficie BET de  $200 \pm 25$  m<sup>2</sup>/g, que había sido silanizado con dimetildiclorosilano y a continuación modificado estructuralmente de acuerdo con el documento WO 04/020532 (AEROSIL® R 9200, firma Evonik Degussa). Para ello, en primer lugar se cargó el acrilato de uretano Sartomer CN925 y después se añadieron lentamente, bajo agitación (500 rpm), el aditivo de dispersión LA-D1045 y el dióxido de silicio AEROSIL® R 9200. A continuación, la mezcla se dispersó durante 15 minutos a 900 rpm. Durante este proceso, la temperatura de la mezcla aumentó a 75°C. A 4 kg de la pre-dispersión 1-1 así obtenida se añadieron 50 g de otro aditivo de dispersión de uso habitual en el comercio (TegoDispers® 655 de la firma Evonik Degussa) basado en ésteres de ácido fosfórico, que se basan en copolímeros de bloque de óxido de poliestireno (b)-óxido de polialquileno. La dispersión previa 1-2 así obtenida se molió con ayuda de un molino de bolas (Netzsch LabStar LS1, elementos de molienda de ZrO<sub>2</sub>, d = 0,65 mm) durante 21 horas y 16 horas con una temperatura del material de molienda de aproximadamente 81°C con alta aportación de energía (presión en el espacio de molienda 1,5 bar, consumo de energía 27,73 kWh). Los datos técnicos exactos del desarrollo de la dispersión se indican en la siguiente Tabla 1:

**Tabla 1 Datos técnicos del desarrollo de la dispersión**

Muestra n°	Duración (min)	Vel. de giro del agitador (rpm)	Presión espacio molienda (bar)	Temperatura material de molienda (°C)	Energía (kWh)	Turbidez (%) del revest. no cargado
PC no rev. <sup>1)</sup>						0,2
Disp. <sup>2)</sup>						12,5
1	1	1000	1,5	41	0,01	6
2	10	2475	1,4	80	0,13	3,5
3	154	2474	1,8	86	3,26	1,1
4	236	2774	1,8	84	5,05	0,7
5	296	2774	1,5	83	6,44	0,6
6	486	2474	1,6	83	10,85	0,5
7	561	2474	1,6	84	12,48	0,4
8	906	2474	1,5	81	20,05	0,4
9	1106	2474	1,5	81	24,21	0,3
10	1276	2474	1,5	81	27,73	0,3
11	1396	2699	1,6	81	30,53	0,3

<sup>1)</sup> Sustrato de policarbonato no revestido  
<sup>2)</sup> Valor de turbidez de la dispersión previa

25 La dispersión 1 según la invención así obtenida contiene proporciones muy altas de partículas de dióxido de silicio con un tamaño de partícula inferior a 1.000 nm, siendo el valor d<sub>50</sub> igual a 15 nm y siendo la distribución de tamaño de partícula de las partículas de dióxido de silicio silanizadas con estructura modificada la siguiente:

30 menos del 5% en peso inferior a de 80 nm,  
 un 88% en peso entre 80 y 300 nm,  
 un 3% en peso entre más de 300 y .1000 nm, y  
 un 4% en peso entre más de 1.000 y 10.000 nm.

La Figura 1 muestra la distribución del tamaño de las partículas de dióxido de silicio silanizadas con estructura modificada. Además del tamaño de partícula x, en dicha figura también se muestra la suma de distribución Q3(x) y la densidad de distribución q3(x).

35 La dispersión 1 según la invención así obtenida tiene un contenido de un 20% en peso de nanopartículas de dióxido de silicio con respecto al peso total de la dispersión 1 según la invención.

## 1.2. Preparación de la composición de revestimiento 1 según la invención

Los componentes indicados en la Tabla 2 se formulan bajo agitación para obtener la composición de revestimiento 1 según la invención.

## 2. Ejemplo comparativo V1

### 5 2.1. Preparación de la composición de revestimiento V1 no correspondiente a la invención

Los componentes indicados en la Tabla 2 se formulan análogamente al Ejemplo 1 bajo agitación para obtener la composición de revestimiento V1 no correspondiente a la invención. Esta composición de revestimiento V1 se diferencia de la composición de revestimiento 1 en que, en lugar de la dispersión según la invención de las nanopartículas 1, se utiliza la dispersión de nanopartículas uso habitual en el comercio Nanopol® C784 (dispersión al 50% de sol de ácido silícico coloidal en acetato de n-butilo con un tamaño de partícula medio de las partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente de 20 nm (determinación mediante SANS = dispersión de neutrones de ángulo pequeño) de la firma Nanoresins.

**Tabla 2 Composición de las composiciones de revestimiento 1 y V1**

Componente	Ejemplo 1 Cantidad en g	Ej. Compa. V1 Cantidad en g
n-butanol	4,5	4,5
Etanol	13,6	13,6
Isopropanol	18,3	18,3
Acetato de etilo	13,6	3,6
Irgacure® 819 <sup>1)</sup>	0,3	0,3
Irgacure® 184 <sup>2)</sup>	1,12	1,12
Byk UV 3570 <sup>3)</sup>	0,4	0,4
Aglutinante (A) = Sartomer CN925 <sup>4)</sup>	---	38,2
Dispersión de nanopartículas 1 con un 20% de SiO2 (según la invención)	48,18	---
Nanopol® C784 al 50% en acetato de butilo (comparación)	---	20
Suma	100	100
% sólidos (teórico) <sup>5)</sup>	50	50
Contenido de SiO2 en %, con respecto a los sólidos (teórico)	20	20
Contenido CN925, con respecto a la composición total	35,87	38,2

<sup>1)</sup>Fotoiniciador de uso habitual en el comercio; óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenil-fosfina  
<sup>2)</sup>Fotoiniciador de uso habitual en el comercio; 1-hidroxiclohexil fenil cetona.  
<sup>3)</sup>Aditivo de nivelación de uso habitual en el comercio para lacas UV de Byk.  
<sup>4)</sup>Acrilato de uretano tetrafuncional alifático modificado de uso habitual en el comercio, con un peso molecular promedio en peso de 2.500, de Craynor.  
<sup>5)</sup>Calculado suponiendo que el contenido en sólidos también incluye todos los aditivos, es decir para el contenido de sólidos cuentan todos los componentes excepto los disolventes.

### 15 3. Producción de un revestimiento 1 según la invención y un revestimiento V1 del ejemplo comparativo V1

La composición de revestimiento 1 descrita en la Tabla 1 se aplicó sobre una placa de policarbonato con una rasqueta dosificadora de 36 µm. A continuación, la placa se secó durante 5 minutos en un horno a 80°C y a continuación se endureció con luz UV en una instalación UV habitual (IST-Minicure, 2 lámparas de mercurio, velocidad de banda 3,0 m). La dosis fue de 3,0 J/cm<sup>2</sup>.

### 20 4. Prueba del revestimiento 1 según la invención y el revestimiento V1 no correspondiente a la invención

#### 4.1. Evaluación del valor de turbidez

El valor de turbidez de los sustratos de policarbonato revestidos se evaluó directamente después del endurecimiento del revestimiento con ayuda del aparato Hazemeter AT-4727 de BYK-Gardner. La Tabla 3 muestra los resultados de la medida.

#### 25 4.2. Prueba de la resistencia a la abrasión

La resistencia al rayado de las superficies se analizó con ayuda del test de Taber. El test de Taber y la medición de turbidez subsiguiente se llevaron a cabo de acuerdo con ASTM D 1044-05 y ASTM D 1003-00 con ayuda del aparato

Hazemeter AT-4727 de BYK-Gardner, pero las muestras no se conservaron antes de la medición en el clima normal a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50% y se utilizó un dispositivo de aspiración de 8 mm en lugar de los 11 mm prescritos. La Tabla 3 muestra los resultados de la medida.

**Tabla 3 Resultados de prueba de los revestimientos**

	Turbidez (%) del revestimiento no sometido a carga	Turbidez (%) de acuerdo con el test de Taber
Revestimiento 1 según la invención	0,3	6-7
Revestimiento V1 no correspondiente a la invención	0,3	9-10

5

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento de sustratos de policarbonato, en particular de sustratos de policarbonato transparentes, donde sobre un sustrato de policarbonato se aplica un material de revestimiento transparente que incluye (A) al menos un aglutinante endurecible por radiación con al menos dos grupos terminales etilénicamente insaturados, (B) nanopartículas y (C) en caso dado disolventes y/o en caso dado diluyentes reactivos, caracterizado porque
- 5
- i) el producto de revestimiento contiene nanopartículas de dióxido de silicio (B),  
 ii) las nanopartículas presentan un valor  $d_{50}$  entre 80 y 300 nm, y  
 10 iii) las nanopartículas (B) tienen una distribución de tamaño de partícula, determinado de acuerdo con el principio de difracción láser en un difractor láser, tal que  
 menos del 15% en peso de las partículas tiene un tamaño inferior a 80 nm,  
 entre el 75 y el 95% en peso de las partículas tiene un tamaño entre 80 y 300 nm,  
 entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 300 y 1.000 nm y  
 entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 1.000 nm y 10.000 nm, y
- 15 iv) el producto de revestimiento contiene al menos un aditivo de dispersión.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las nanopartículas (B) tienen un valor  $d_{50}$  entre 90 y 250 nm, en particular entre 100 y 200 nm, y/o presentan una distribución de tamaño de partícula tal que
- 20 menos del 10% en peso de las partículas tiene un tamaño inferior a 80 nm,  
 entre el 80 y el 90% el peso de las partículas tiene un tamaño entre 80 y 300 nm,  
 entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 300 y 1.000 nm, y  
 entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 1.000 y 10.000 nm.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el producto de revestimiento contiene nanopartículas (B) basadas en ácidos silícicos silanizados producidos de forma pirogénica, en particular basadas en ácidos silícicos producidos de forma pirogénica que presentan grupos dimetilsililo y/o grupos monometilsililo fijados a su superficie.
- 25
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el producto de revestimiento contiene entre el 10 y el 40% en peso, preferentemente entre el 15 y el 30% en peso, de forma totalmente preferente entre el 15 y el 25% en peso, en cada caso con respecto al peso del componente (A) más el peso de las nanopartículas (B) más el peso del diluyente reactivo (C) utilizado en caso dado, de nanopartículas (B) y/o entre el 0 y el 40% en peso, preferentemente entre el 10 y el 30% en peso, en cada caso con respecto al peso de las nanopartículas, de uno o más aditivos de dispersión.
- 30
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el producto de revestimiento contiene al menos un aditivo de dispersión (D1) basado en un éster de ácido fosfórico, que se basa en copolímeros de bloque de óxido de poliestireno (b)-óxido de polialquileno.
- 35
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el producto de revestimiento contiene al menos un aditivo de dispersión (D1) basado en un éster de ácido fosfórico, que se basa en copolímeros de bloque de óxido de poliestireno (b)-óxido de polialquileno, de fórmula estructural general (II)
- $$[\text{RO}(\text{SO})_a(\text{EO})_b(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O})_c(\text{BO})_d]_x\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{3-x} \quad (\text{II})$$
- donde
- 40 R = un grupo de cadena lineal o ramificado o cicloalifático de 1 a 22 átomos de carbono, preferiblemente R = un grupo isononilo o butilo;  
 SO = óxido de estireno;  
 EO = óxido de etileno;  
 BO = óxido de butileno y
- 45 a = hasta < 2  
 b = 3 a 100,  
 c = 0 a 10,  
 d = 0 a 3,  
 x = 1 o 2, y
- 50 b ≥ a+c+d.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el producto de revestimiento contiene una mezcla de al menos un aditivo de dispersión (D1) basado en un éster de ácido fosfórico, que se basa en copolímeros de bloque de óxido de poliestireno (b)-óxido de polialquileno, y al menos un aditivo de dispersión (D2) diferente de (D1).

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el producto de revestimiento contiene al menos un aditivo de dispersión (D2) basado en productos de reacción de polímeros con funcionalidad amino, poliésteres y poliéteres.
- 5 9. Producto de revestimiento que contiene (A) al menos un aglutinante endurecible por radiación con al menos dos grupos terminales etilénicamente insaturados, (B) nanopartículas y (C) en caso dado disolventes y/o en caso dado diluyentes reactivos, caracterizado porque
- 10 i) el producto de revestimiento contiene nanopartículas de dióxido de silicio (B),  
 ii) las nanopartículas presentan un valor  $d_{50}$  entre 80 y 300 nm, y  
 iii) las nanopartículas (B) tienen una distribución de tamaño de partícula tal que  
 menos del 15% en peso de las partículas tiene un tamaño inferior a 80 nm,  
 entre el 75 y el 95% en peso de las partículas tiene un tamaño entre 80 y 300 nm,  
 entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 300 y 1.000 nm y  
 entre el 0 y el 5% en peso de las partículas tiene un tamaño entre más de 1.000 nm y 10.000 nm, y
- 15 10. Producto de revestimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque contiene al menos un aditivo de dispersión (D1) basado en un éster de ácido fosfórico, que se basa en copolímeros de bloque de óxido de poliestireno (b)-óxido de polialquileno, preferentemente al menos un aditivo de dispersión (D1) de fórmula estructural general (II)
- $$\text{[RO(SO)}_a\text{(EO)}_b\text{(CH}_2\text{CHCH}_3\text{O)}_c\text{(BO)}_d\text{]}_x\text{P(O)(OH)}_{3-x} \quad \text{(II)}$$
- 20 donde R, SO, EO, BO, a, b, c, d y x tienen el significado arriba indicado y los valores arriba indicados.
11. Producto de revestimiento según la reivindicación 9 o 10, caracterizado porque contiene al menos un aditivo de dispersión (D2) diferente de (D1), preferiblemente al menos un aditivo de dispersión (D2) basado en productos de reacción de polímeros con funcionalidad amino, poliésteres y poliéteres.
- 25 12. Sustrato de policarbonato revestido que se puede obtener mediante un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 8.
13. Sustrato de policarbonato revestido según la reivindicación 12, que consiste en placas, ventanas, lentes para gafas, lentes ópticas, partes de vehículos motorizados, como motocicletas, autobuses, camiones o turismos, vehículos industriales y/o partes de avión, reflectores, reflectores de carretera, cubiertas, discos compactos, discos versátiles digitales o discos de vídeo digital.
- 30 14. Sustrato de policarbonato revestido según la reivindicación 12, que consiste en partes de faros y/o lunas de vehículos, en particular de automóviles, y/o de aviones.



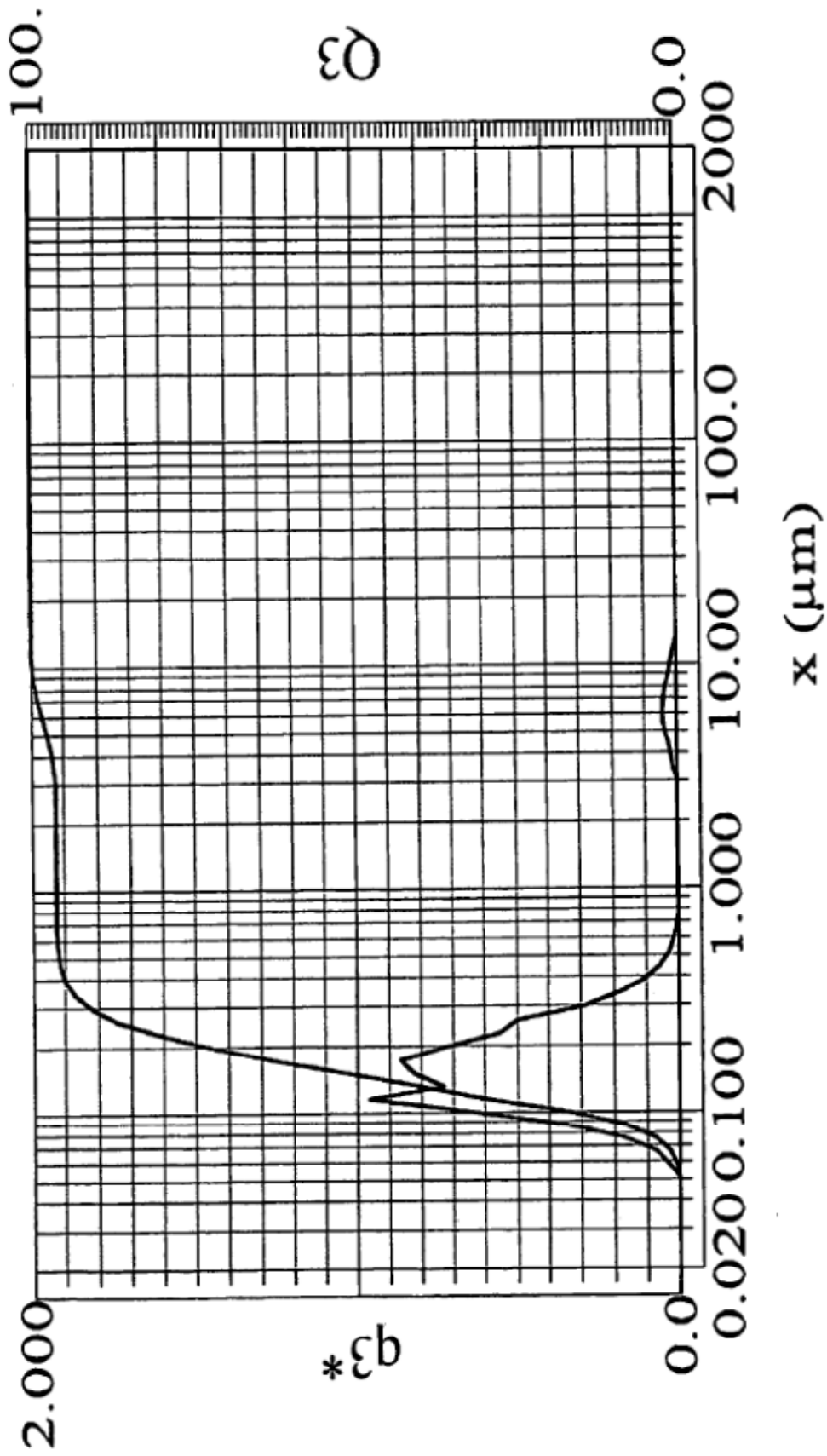


Fig. 1