

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 597**

51 Int. Cl.:

C07B 63/04 (2006.01)

C07D 251/24 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C09K 15/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2011** **E 11767004 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015** **EP 2627617**

54 Título: **Absorbentes UV especiales para recubrimientos de protección UV endurecibles**

30 Prioridad:

12.10.2010 EP 10187268

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

13.04.2015

73 Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)

Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim am Rhein, DE

72 Inventor/es:

KOSTROMINE, SERGUEI;
KUHLMANN, TIMO y
OSER, RAFAEL

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 533 597 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

Absorbentes UV especiales para recubrimientos de protección UV endurecibles

La presente invención se refiere a absorbentes UV orgánicos, que presentan dos o más grupos acrilato o metacrilato polimerizables por molécula, a agentes de recubrimiento que contienen dichos absorbentes UV, así como a recubrimientos producidos a partir de los mismos y a sustratos recubiertos con los mismos.

Para aplicaciones de exterior deben protegerse los artículos de plástico transparentes, tales como, por ejemplo, placas, láminas o cuerpo moldeados por extrusión, sobre todo mediante protección UV de la radiación solar agresiva y mediante un acabado resistente al rayado de acciones mecánicas. Un procedimiento habitual para ello es proveer la capa de protección superior y a veces también la única, que debe ser resistencia al rayado, adicionalmente de una función de protección UV y, para ello, dotarla de una cantidad esencial de absorbentes UV (véase el documento DE-A 10 2006 016 642). Los absorbentes UV clásicos actúan, no obstante, en las capas de protección como plastificantes y reducen la resistencia mecánica de la capa.

Clases típicas de absorbentes UV son, por ejemplo, triazinas sustituidas con bifenilo (véase el documento WO-A 2006/108520). Estas clases de sustancias muestran un efecto de absorción sobresaliente a 320 - 380 nm y simultáneamente una estabilidad UV propia muy elevada (documentos WO 2000/066675 A1, US-A 6.225.384).

Además, existen problemas de compatibilidad no despreciables entre el absorbente UV y los componentes del agente de recubrimiento. Para recubrimientos sol-gel resistentes al rayado que presentan una resistencia al rayado extraordinariamente buena es, por ejemplo, muy difícil encontrar un absorbente UV compatible, debido a que en general los absorbentes UV muy aromáticos son poco solubles en las mezclas de barnices sol-gel polares. De hecho, la solubilidad de absorbentes UV, tales como, por ejemplo, de la clase de las 2-hidroxi-benzofenonas (documentos US 5.679.820; US 5.391.795), podría aumentarse en sistemas de barnices sol-gel mediante modificación dirigida de la molécula del absorbente UV por medio de la introducción de un grupo trialkilsilano, pero no obstante la introducción de dichas moléculas orgánicas grandes en una matriz de sílice inorgánica en una concentración significativa de varios porcentajes en peso puede causar un detrimento de la dureza y de la resistencia al rayado del recubrimiento, de modo que no puede alcanzarse ya el potencial óptimo de barnizados sol-gel con respecto a su resistencia mecánica.

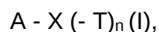
Una posible solución a este problema podría ser la separación de capas con funciones de protección UV y mecánicas, en la que la primera capa puramente orgánica "blanda" contiene suficientes absorbentes UV y la segunda capa exterior, lo más dura posible, defiende de arañazos y de la abrasión. Dichas preparaciones son ya conocidas. Por ejemplo, la capa de adhesivos (imprimadores) en barnizados sol-gel está provista a menudo de absorbentes UV (véanse, por ejemplo, los documentos US 5.041.313; US 5.869.185; US 5.981.073; US 6.350.521; DE-A 10 2007 050192). Dichas capas de imprimadores contienen esencialmente polimetacrilatos solubles, son generalmente finas, pero no deben ser simultáneamente tampoco demasiado blandas. Esto último, a su vez, hace que no se pueda añadir la cantidad necesaria de absorbentes UV clásicos que sería necesaria para lograr una protección UV suficiente a dichas capas. El resultado de una protección UV deficiente de la capa individual se intenta equilibrar después mediante la adición de absorbentes UV en todas las capas de protección e intermedias presentes (capas de imprimador y de barniz transparente, véase, por ejemplo, el documento US 4.410.594) y dado el caso además también se añaden al sustrato que se desea recubrir (por ejemplo US-A 2009-0258978), lo que a su vez tiene como consecuencia la problemática de la función de los absorbentes UV como plastificantes. Debido a que los absorbentes UV clásicos son además sustancias orgánicas cristalinas, que no poseen por sí mismas propiedades de formación de película y que, por ello, deben disolverse en un aglutinante formador de película, se vuelven por separado las capas de imprimador protectoras UV generalmente demasiado espesas y a menudo demasiado blandas como para poder contribuir a la protección UV de forma absolutamente esencial.

Existe, por lo tanto, la necesidad de absorbentes UV adecuados con los que puedan producirse capas de imprimador con un efecto protector UV suficiente que no presenten las desventajas mencionadas anteriormente.

Además, existe la necesidad, en la que se basa la presente invención, de hallar absorbentes UV con los que pueden producirse capas de imprimador finas y no demasiado blandas con un efecto de protección UV suficiente, de modo que se pueda renunciar a una adición adicional de absorbentes UV en la capa de cubierta resistente al rayado o que no sea necesaria ya una adición adicional de absorbentes UV en la capa de cubierta resistente al rayado en cantidades tales que perjudiquen su función de resistencia al rayado.

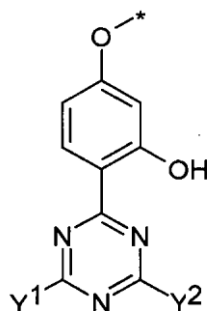
Este objetivo se ha logrado con la presente invención proporcionando absorbentes UV de la clase de sustancias de las s-triazinas, preferentemente s-triazinas sustituidas con bifenilo, que presentan dos o varios grupos acrilato y/o metacrilato polimerizables, que penden en sustituyentes de cadena abierta del núcleo del colorante aromático duro.

Son objeto de la presente invención compuestos de la fórmula general (I),



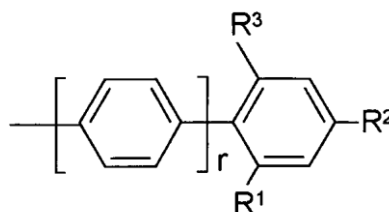
en la que

A representa



en la que

Y^1 e Y^2 representan independientemente uno de otro sustituyentes de la fórmula general



5

en la que

r representa 0 o 1, preferentemente representa 1,

R^1 , R^2 , R^3 independientemente uno de otro representa H, OH, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{4-12} , alquenoilo C_{2-20} , alcoxi C_{1-20} , cicloalquilo C_{4-12} , alquenoilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , halógeno, $-C\equiv N$, haloalquilo C_{1-5} , $-SO_2R'$, $-SO_3H$, $-SO_3M$ (M = metal alcalino), $-COOR'$, $-CONHR'$, $-CONR'R''$, $-OCOOR'$, $-OCOR'$, $-OCONHR'$, (met)acrilamino, (met)acriloxi, arilo C_{6-12} dado el caso sustituido con alquilo C_{1-12} , alcoxi C_{1-12} , CN y/o halógeno o heteroarilo C_{3-12} -Aryl dado el caso sustituido con alquilo C_{1-12} , alcoxi C_{1-12} , CN y/o halógeno,

10

en los que

M representa un catión de metal alcalino,

R' y R'' representa H, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{4-12} , arilo C_{6-12} dado el caso sustituido con alquilo C_{1-12} , alcoxi C_{1-12} , CN y/o halógeno o heteroarilo C_{3-12} dado el caso sustituido con alquilo C_{1-12} , alcoxi C_{1-12} , CN y/o halógeno,

15

X representa un enlazador lineal o ramificado dado el caso sustituido de carbono, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y/o silicio en la cadena,

T representa un resto acrilato $-O-(C=O)-CH=CH_2$ o un resto metacrilato $-O-(C=O)-C(CH_3)=CH_2$, y

n representa un número entero de 2 a 5.

20

Según la invención están unidos según la fórmula general (I) al menos dos restos T al enlazador X.

25

Los absorbentes UV según la invención presentan por sí mismos propiedades formadoras de película. Al aplicarlos sobre la superficie del plástico forman un recubrimiento amorfo, transparente y claro y no tienden a cristalizar. Los recubrimientos producidos con los absorbentes UV según la invención se pueden endurecer además, debido a los grupos acrilato y/o metacrilato polimerizables térmicamente o por radiación UV o se pueden endurecer mediante otro procedimiento de endurecimiento habitual (por ejemplo endurecimiento por radiación electrónica, por plasma, etc.). Por lo tanto, los absorbentes UV según la invención posibilitan la producción de capas finas y sólidas que absorben de forma suficiente la radiación UV y pueden ofrecer para barnices resistentes al rayado, preferentemente barnices sol-gel, una base resistente (capa de imprimador). Debido al efecto protector UV suficiente de esta capa de imprimador no es ya necesaria la adición de otros absorbentes UV a un barnizado resistente al rayado exterior de este tipo o al menos no en grandes cantidades, de modo que tampoco debe contarse con un deterioro de su resistencia mecánica.

30

Las trizinas con grupos (met)acrilato se han descrito ya varias veces (documentos DE-A 197 39 781; EP-A 0 706

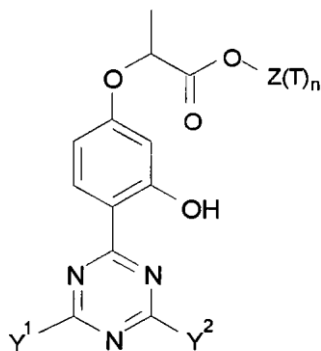
083; US 6.500.887; solicitud de patente alemana no publicada DE 10 2009 019493.2). En el documento EP-A 0 706 083 se han descrito varias triazinas con en cada caso solo un grupo metacrilato. Estos compuestos son, sin embargo, sustancias cristalinas que no pueden usarse como barnices endurecibles. Dichas sustancias se han usado para la preparación de copolímeros absorbentes UV. La triazina cristalina con un grupo metacrilato se ha descrito también en el documento US 6.500.887, que se ha añadido de un modo clásico al plástico que se va a proteger. Además, en los documentos DE-A 197 39 781, EP-A 0 706 083, US 6.500.887 y en la solicitud de patente alemana aún no publicada DE 10 2009 019493.2 se describen también triazinas que contienen varios grupos metacrilato. No obstante, dichos grupos están distribuidos en las moléculas de modo que en cada sustituyente individual del núcleo de colorante aromático duro debe pender exclusivamente un grupo metacrilato. Las aplicaciones divulgadas de dichas sustancias no superan a los compuestos que contienen solo un grupo metacrilato. El uso de dichas sustancias mismamente como compuestos endurecibles formadores de película para barnices de protección UV para proteger plásticos no se describe.

Por lo tanto, los compuestos según la invención son nuevos.

Los compuestos según la invención presentan preferentemente un máximo de absorción UV entre 300 - 340 nm.

Preferentemente X en los compuestos de la fórmula general (I) representa un enlazador lineal o ramificado dado el caso sustituido, existiendo entre el átomo de O del grupo A y cada grupo T una cadena de al menos 4 átomos seleccionados de carbono, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y/o silicio en la cadena.

Preferentemente, los compuestos de la fórmula general (I) son los de la fórmula general (I-1)



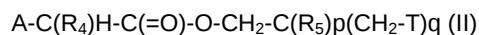
(I-1)

en la que

Z representa un resto alquileo C₁₋₂₀ o un resto de alquilen C₁₋₂₀-éter lineales o ramificados dado el caso sustituidos, y

T, n, Y¹ e Y² tienen los significados indicados anteriormente para los compuestos de la fórmula general (I).

De los compuestos de la fórmula general (I-1) son particularmente preferentes compuestos de la fórmula general (II)



en la que

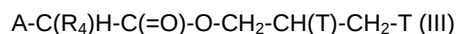
R⁴ representa H o alquilo C₁₋₂₀,

R⁵ representa H, alquilo C₁₋₂₀ o -CH₂-OH,

p representa 0 o 1,

q representa 3 - p.

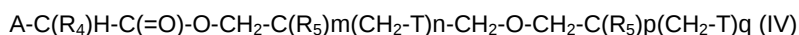
Además, de los compuestos de la formula general (I) o (I-1) son preferentes los compuestos de la fórmula general (III)



en la que

R⁴ representa H o alquilo C₁₋₂₀.

Además, de los compuestos de la formula general (I) o (I-1) son preferentes los compuestos de la fórmula general (IV)



en la que

5 R^4 representa H o alquilo C_{1-20} ,

R^5 representa $-CH_2-OH$

m representa 0 o 1.

n representa 2 - m y

p representa 0, 1 o 2,

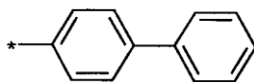
10 q representa 3 - p.

En las fórmulas (II), (III) y (IV), A y T tienen el significado indicado anteriormente para los compuestos de la fórmula general (I).

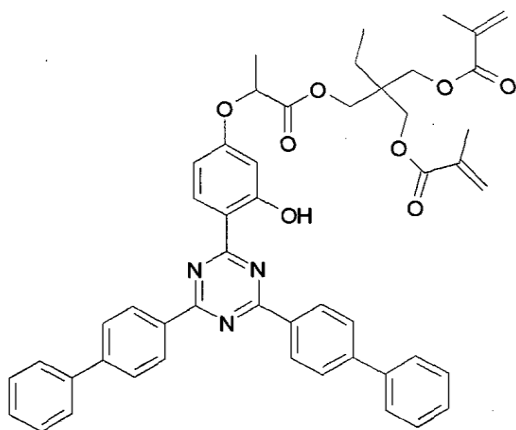
En formas de realización preferentes, en los sustituyentes Y^1 e Y^2 de las fórmulas (I), (I-1) o (II) a (IV), r representa en cada caso 1.

15 En formas de realización preferentes, en los sustituyentes Y^1 e Y^2 de las fórmulas (I), (I-1) o (II) a (IV), los restos R^1 , R^2 y R^3 representan en cada caso H.

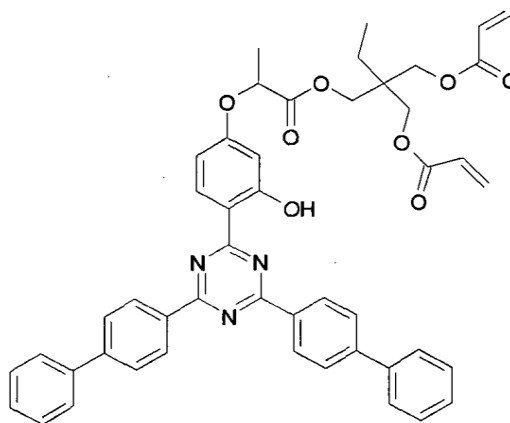
De modo particularmente preferente los sustituyentes Y^1 e Y^2 de las fórmulas (I), (I-1) o (II) a (IV), representan simultáneamente



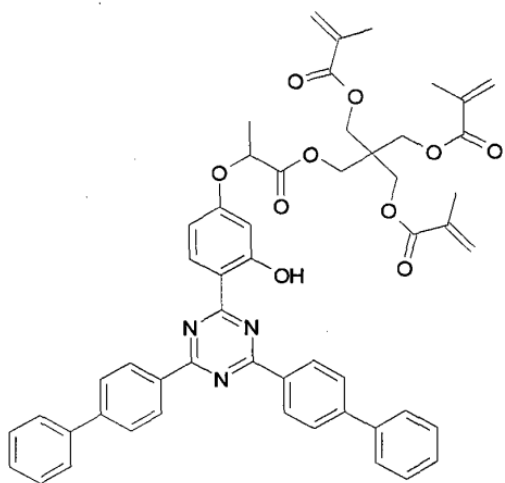
20 Son muy particularmente preferentes de los compuestos con la fórmula general (I) o (I-1) los compuestos siguientes de las fórmulas (I-1-1) a (I-1-12)



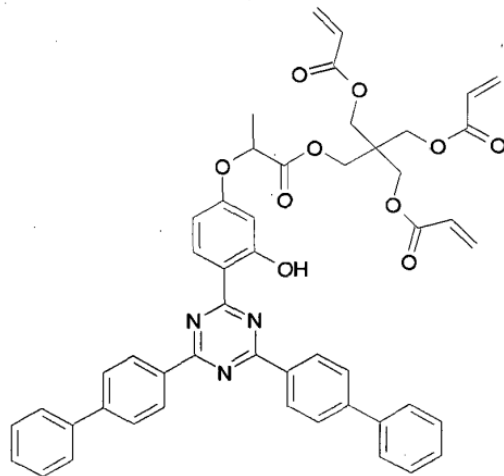
(I-1-1)



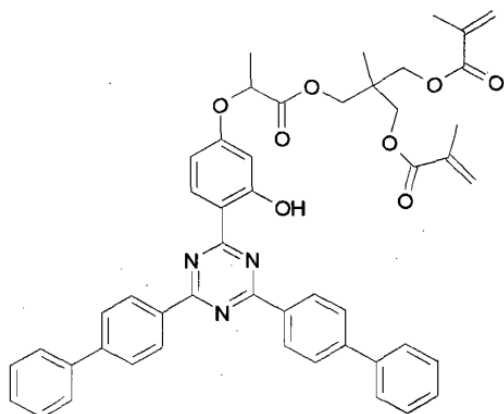
(I-1-2)



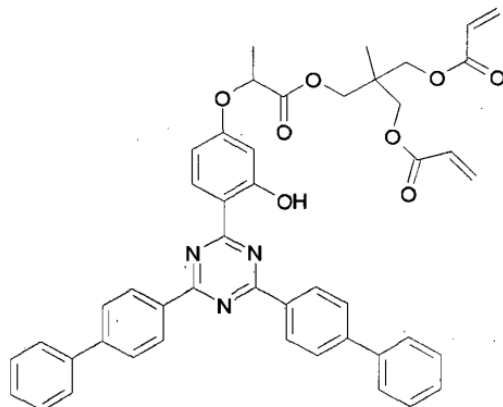
(I-1-3)



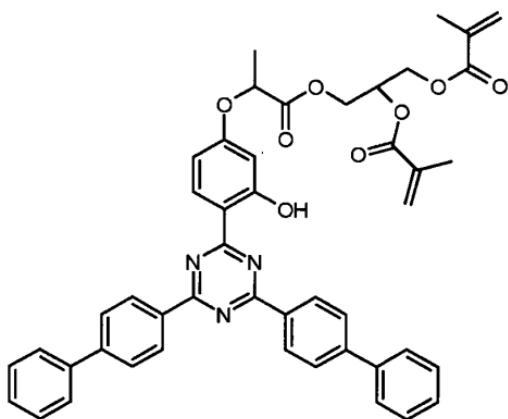
(I-1-4)



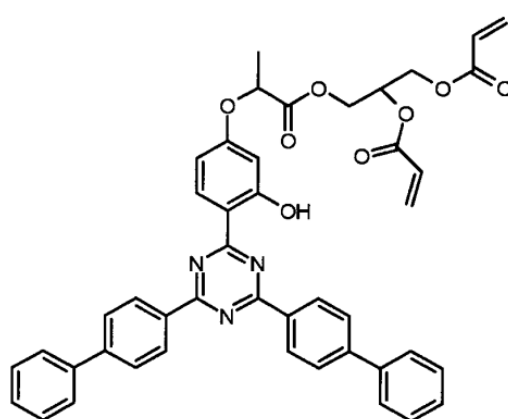
(I-1-5)



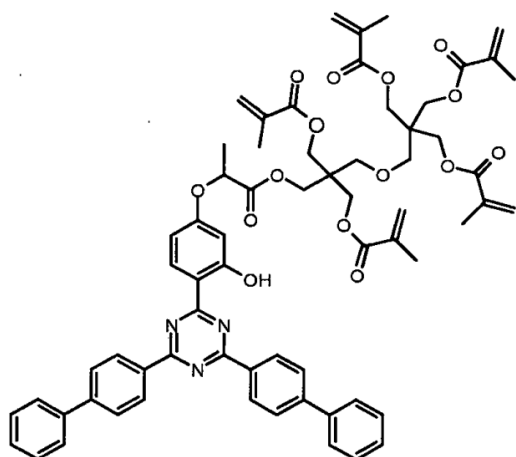
(I-1-6)



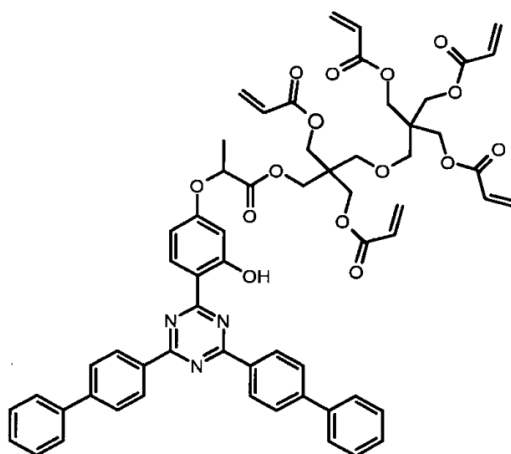
(I-1-7)



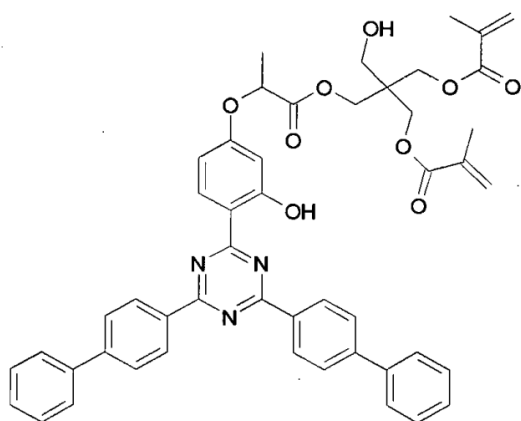
(I-1-8)



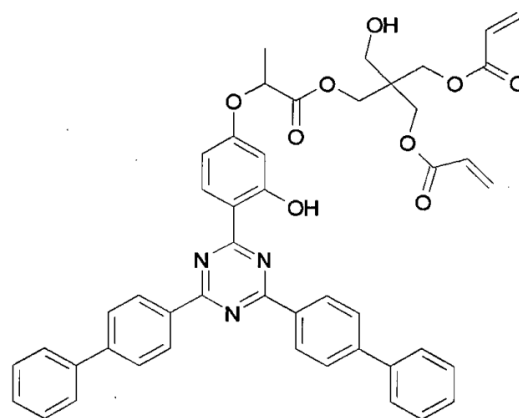
(I-1-9)



(I-1-10)



(I-1-11)



(I-1-12)

Otro objeto de la invención son composiciones de recubrimiento que contienen al menos uno de los compuestos absorbentes de UV según la invención de la fórmula general (I).

- 5 Una formulación preferente de la composición de recubrimiento según la invención para la aplicación de los compuestos de la fórmula general (I) sobre la superficie de los plásticos es una solución en disolventes orgánicos habituales.

- 10 Preferentemente, las composiciones de recubrimiento según la invención contienen, por lo tanto, al menos un disolvente orgánico. Disolventes adecuados son, por ejemplo, disolventes aromáticos, cetonas, alcoholes, éteres o ésteres, tales como, por ejemplo, acetato de alquilo. Son particularmente preferentes tolueno, acetato de butilo, alcohol de diacetona y 2-metoxipropanol. El disolvente debe estar adaptado preferentemente al plástico que se va a recubrir, evitándose la destrucción superficial por ejemplo, mediante disolución. Para el recubrimiento de sustratos que contienen policarbonato o copolicarbonato es particularmente preferente como disolvente alcohol de diacetona o 2-metoxipropanol.

- 15 Las composiciones de recubrimiento según la invención pueden contener adicionalmente los iniciadores de la polimerización. Los iniciadores preferentes son iniciadores accionados térmicamente o por UV. Los peróxidos que se descomponen en radicales por encima de 50 °C habituales, tales como peróxidos de diacilo, peroxidocarbonatos, peroxiésteres, peracetales, hidroxiperóxidos, cetoperóxidos y peróxidos de dialquilo pueden usarse como iniciadores térmicos. Son también iniciadores térmicos adecuados iniciadores azoicos típicos.

- 20 Los iniciadores accionados por UV adecuados (fotoiniciadores) poseen preferentemente una reactividad fotoquímica elevada y una banda de absorción en el entorno de la región UV (> 300 nm y de modo particularmente preferente > 350 nm).

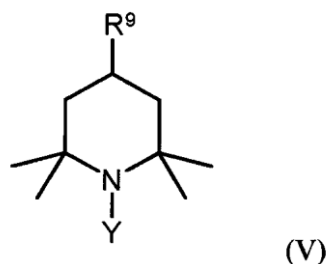
Los fotoiniciadores adecuados son preferentemente los seleccionados del grupo de los derivados de óxido de acilfosfina y los derivados de α -aminoalquilfenona.

Preferentemente se usan como fotoiniciadores óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzo-il)fenilfosfina (Irgacure[®] 819 de Ciba Speciality Chemicals), óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina (Lucirin[®] TPO Solid de BASF AG), óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, éster bis(2,6-dimetilfenílico) del ácido benzoilfosfónico (Lucirin[®] 8728 de BASF AG), óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina (Lucirin[®] TPO-L de BASF AG), 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona (Irgacure[®] 369 de Ciba Speciality Chemicals) y 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-1-propanona; Irgacure[®] 907 de Ciba Speciality Chemicals).

De modo particularmente preferente se usan como fotoiniciadores óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (Irgacure[®] 819 de Ciba Speciality Chemicals), óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina (Lucirin[®] TPO-L de BASF AG) y 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-1-propanona; Irgacure[®] 907 de Ciba Speciality Chemicals).

También son adecuadas mezclas de estos fotoiniciadores entre sí, así como mezclas de los fotoiniciadores con otros fotoiniciadores conocidos en general tales como, por ejemplo α -hidroxialquilfenonas o fenilacetofenona. Se usan preferentemente mezclas de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina y (1-hidroxiciclohexil)fenilmetanona, preferentemente con una relación 25 : 75 (Irgacure[®] 1800 de Ciba Speciality Chemicals), mezclas de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona preferentemente con una relación 50 : 50 (Irgacure[®] 4265 de Ciba Speciality Chemicals) o una mezcla de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona preferentemente con una relación 25 : 75 (Irgacure[®] 1700 de Ciba Speciality Chemicals).

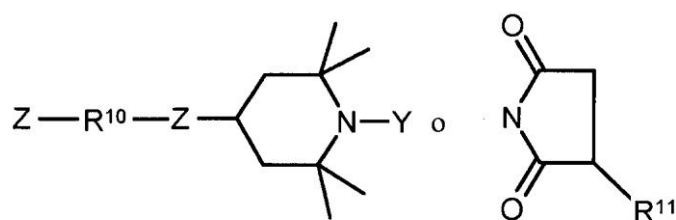
Las composiciones de recubrimiento según la invención también pueden contener estabilizantes. Son estabilizantes preferentes los denominados HALS (*Hindered Amine Light Stabiliser* (fotoestabilizantes de amina impedida) como estabilizantes básicos. Los HALS, es decir las aminas estéricamente impedidas, son en general derivados de piperidina líquidos o sólidos de la fórmula general (V)



en la que

Y representa H o CH₃, y

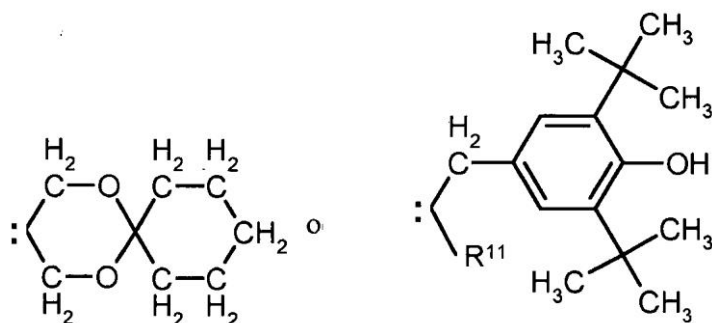
R⁹ representa Z-R¹⁰-Z-R¹¹,



en laS que

Z representa un grupo funcional divalente tal como, por ejemplo y preferentemente, -C(O)O-, -NH- o -NHC(O)-,

R¹⁰ representa un resto orgánico divalente tal como, por ejemplo y preferentemente, -(CH₂)₁-, en el que 1 representa un número entero de 1 a 12, preferentemente de 3 a 10, -C=CH-Ph-O(CH₃)-,



y

R¹¹ representa H o alquilo C₁-C₂₀,

Las aminas estéricamente impedidas actúan como captadores de radicales que capturan los radicales formados en la degradación del polímero. Una vista general sobre tipos de HALS la ofrecen T. Bolle en Lackadditive, J. Bielemann, Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim (1998) y A. Valet en Lichtschutzmittel für Lacke, Vincentz Verlag: Hannover (1996). Se divulgan HALS preferentes en los documentos EP-A 1 308 084 y DE-A 60 307 122, cuya combinación con los presentes compuestos de la fórmula general (I) del presente documento se indica preferentemente.

Los compuestos según la invención de la fórmula general (I) no son cristalizables y ofrecen ya sin adición de otros comonómeros polimerizables, reticulantes, aglutinantes oligoméricos o poliméricos y/o espesantes un recubrimiento amorfo y transparente, que puede transformarse mediante endurecimiento térmico o por UV o mediante otro procedimiento habitual (por ejemplo endurecimiento por radiación electrónica, por plasma, etc.) en una capa protectora UV sólida fina.

Por lo tanto, en formas de realización preferentes de la presente invención contienen composiciones de recubrimiento según la invención pero ningún otro comonómero polimerizable, reticulante, aglutinante oligómero o polimérico y espesante.

Para determinadas aplicaciones puede ser ventajoso, no obstante, que las composiciones de recubrimiento según la invención contengan adicionalmente a al menos un compuesto de la fórmula general (I) también uno o más diluyentes reactivos y/o aglutinantes reactivos, es decir, polimerizables, oligoméricos o poliméricos. Preferentemente, estos diluyentes reactivos y/o aglutinantes oligoméricos o poliméricos se añaden en una cantidad del 80 % en peso o inferior con respecto al peso total de los compuestos de la fórmula general (I). Los diluyentes reactivos son conocidos y se describen en Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres (P.K.T: Oldring (Ed.) en las páginas 237-306 (Reactive Diluents). Diluyentes reactivos preferentes son, en el presente documento, diacrilato de metanodiol, diacrilato de 1,2-etanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,2-propanodiol, triacrilato de glicerina, 1,4-diacrilato de butanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, triacrilato de 1,2,4-butanotriol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de neopentilglicol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de triclodecadodimetanol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, trietoxitriacrilato de trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano y los derivados de metacrilato correspondientes. Se usan de modo particularmente preferente diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de triclodecadodimetanol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol y sus derivados de metacrilato.

También son adecuados como componentes polimerizables reactivos opcionales acrilatos de uretano o poliesteracrilatos oligoméricos alifáticos (aglutinantes oligoméricos o poliméricos reactivos). La preparación de los oligómeros adecuados, que pertenecen a la clase de los acrilatos de uretano alifáticos o de los poliesteracrilatos, y su uso como aglutinantes de barnices son conocidos y se describen en Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres (P.K.T: Oldring (Ed.) en las páginas 73-123 (Urethane Acrylates) o las páginas 123-135 (Polyester Acrylates). Están disponibles comercialmente y son adecuados en el sentido según la invención en el presente documento por ejemplo acrilatos de uretano alifáticos tales como Ebecryl[®] 4858, Ebecryl[®] 284, Ebecryl[®] 265, Ebecryl[®] 264 (fabricante en cada caso Cytec Surface Specialities), Craynor[®] 925 de Cray Valley, Viaktin[®] 6160 de Vianova Resin, Roskydal[®] 2258 de Bayer MaterialScience AG, Photomer 6891 de Cognis o también acrilatos de uretano alifáticos disueltos en diluyentes reactivos tales como Laromer[®] 8987 (al 70 % en diacrilato de hexanodiol) de BASF AG, Desmolux[®] U680H (al 80 % en diacrilato de hexanodiol) de Bayer MaterialScience AG, Craynor[®] 945B85 (al 85 % en diacrilato de hexanodiol) y Craynor[®] 963B80 (al 80 % en diacrilato de hexanodiol) en cada caso de Cray Valley o también poliesteracrilatos tales como Ebecryl[®] 810 o 830 de Cytec Surface Specialities.

En lugar del componente polimerizable reactivo opcional también pueden usarse los barnices UV preparados disponibles en el comercio. Dichos barnices se pueden obtener, por ejemplo, de la empresa Momentive Performance Materials con las denominaciones de producto UVHC3000, UVHC3000K; UVHC3000H, UVHC7000, UVHC8558 y UVHC8600.

- 5 Las composiciones de recubrimiento según la invención pueden contener opcionalmente uno o varios aditivos adicionales seleccionados del grupo que contiene estabilizantes, agentes de nivelación, aditivos de superficie, pigmentos, colorantes, adhesivos, absorbentes IR y absorbentes UV distintos de los compuestos de la fórmula general (I).

- 10 Las composiciones de recubrimiento según la invención pueden contener también opcionalmente nanopartículas inorgánicas para aumentar la resistencia mecánica, así como para la protección adicional frente a la radiación UV.

- 15 Como nanopartículas se consideran óxidos, óxidos mixtos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, carburos, boruros y nitruros inorgánicos de los elementos de los grupos 2, 13 y 14 y/o elementos de los grupos 3 a 12 del sistema periódico, incluidos los lantánidos. Las nanopartículas preferentes son nanopartículas de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de niobio, óxido de cinc u óxido de titanio, siendo particularmente preferentes las nanopartículas de óxido de silicio.

- 20 Las partículas usadas presentan preferentemente tamaños de partícula promedio (medidos mediante difracción dinámica de la luz en dispersión determinada como valor promedio de Z) inferiores a 200 nm, preferentemente de 5 a 100 nm, de modo particularmente preferente de 5 a 50 nm. Preferentemente al menos el 75 %, de modo particularmente preferente al menos el 90 %, de modo muy particularmente preferente al menos el 95 % de todas las nanopartículas usadas presentan los tamaños definidos anteriormente.

- 25 Las nanopartículas pueden usarse, en principio, tanto en forma de polvo como también en forma de suspensiones o dispersiones coloidales en disolventes adecuados. Las nanopartículas inorgánicas se usan preferentemente en forma dispersada coloidal en disolventes orgánicos (organosoles). Los disolvente adecuados para los organosoles son, por ejemplo, alcoholes tales como, por ejemplo, metanol, etanol, i-propanol, cetonas tales como, por ejemplo, acetona, 2-butanona, metilisobutilcetona, alcohol de diacetona, ésteres tales como, por ejemplo, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, disolventes aromáticos tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, así como éteres tales como, por ejemplo, 1,4-dioxano, etilenglicol-n-propiléter o mezclas discrecionales de dichos disolventes. Los organosoles adecuados presentan un contenido sólido del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 15 al 50 % en peso. Organosoles adecuados son, por ejemplo, organosoles de dióxidos de silicio tales como, por ejemplo, los que pueden obtenerse con la denominación comercial Organosilicasol[®] y Suncolloid[®] (Nissan Chem. Am. Corp.) o con la denominación Highlink[®] Nano G (Clariant GmbH).

- 35 Las nanopartículas pueden estar modificadas en su superficie. Preferentemente son adecuadas aquellas partículas inorgánicas que se han modificado en la superficie mediante silanización. Este procedimiento es, en principio, conocido por la literatura y se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 19846660 o WO-A 2003/44099. Además, la superficie de la nanopartícula inorgánica puede modificarse de forma adsorbtiva/asociativa mediante tensioactivos o copolímeros de bloque, tal como, por ejemplo, en el documento WO-A 2006/008120 o Foerster, S. y Antonietti, M., Advanced Materials, 10, N° 3, (1998) 195. La modificación de superficie preferente es la sinalización con alcoxisilanos y/o clorosilanos. Es particularmente preferente la modificación parcial con γ -(met)-acriloxipropiltri(m)etoxisilano o γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano de forma correspondiente al documento WO-A 2004/035474.

- 45 Las composiciones de recubrimiento según la invención pueden prepararse de un modo sencillo añadiendo los componentes individuales compuesto(s) de la fórmula general (I), dado el caso iniciador(es), estabilizante(s), diluyentes reactivos, aglutinantes y otros aditivos al disolvente o a los disolventes y mezclándolos entre sí con agitación. Preferentemente se disuelve(n) en primer lugar el compuesto o los compuestos de la fórmula (I) en el disolvente o en los disolventes y a continuación se añaden los otros componentes. Dado el caso se realiza a continuación una purificación mediante filtración. Las nanopartículas pueden añadirse a las composiciones de recubrimiento según la invención durante, o a continuación de, la preparación de la mezcla de componentes descrita anteriormente. Esto puede realizarse mediante una agitación sencilla de las partículas en las composiciones de recubrimiento según la invención. No obstante, también es posible usar energía de dispersión aumentada, tal como por ejemplo mediante ultrasonidos, dispersión por radiación o agitación de alta velocidad según el principio de rotor-estátor. Es preferente la agitación mecánica sencilla.

- 50 Las composiciones de recubrimiento según la invención son adecuadas para la preparación de recubrimientos con efecto de protección UV. Para ello pueden aplicarse las composiciones de recubrimiento según la invención según el procedimiento habitual a los sustratos correspondientes y después endurecerlas en condiciones adecuadas.

- 55 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es también un procedimiento de recubrimiento de sustratos, caracterizado porque

A) se aplica al sustrato una capa de una composición de recubrimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 10,

B) a continuación se elimina al menos una parte del disolvente de la capa obtenida según la etapa A), y

C) a continuación la capa obtenida según la etapa B) se endurece.

La aplicación puede realizarse, por ejemplo, mediante aplicación por inmersión, por riego, por pulverización, con rasqueta, por vertido, mediante recubrimiento por rotación o con brocha. A continuación se elimina el disolvente dado el caso presente total o parcialmente, preferentemente se evapora, y el recubrimiento obtenido de este modo se endurece a temperatura ambiente o a temperatura aumentada, por luz UV o mediante otro procedimiento de endurecimiento habitual (por ejemplo, endurecimiento por radiación electrónica, endurecimiento por plasma, etc.), preferentemente mediante endurecimiento por luz UV. Datos para la aplicación según procedimientos habituales se encuentran por ejemplo en Organic Coatings: Science and Technology, John Wiley & Sons 1994, capítulo 22, páginas 65-82.

Los recubrimientos (C) producidos a partir de las formulaciones de protección UV según la invención ofrecen una producción muy buena del sustrato frente a la radiación UV y protegen la superficie de forma duradera de la degradación fotoquímica. Por lo tanto, se usan en general en el sector en el que debe protegerse un sustrato sensible a luz UV frente a la radiación UV, en primer lugar procedente de la luz solar, o de una fuente de radiación artificial. Muchos plásticos, pero también materiales naturales tales como la madera, pueden protegerse mediante los recubrimientos según la invención de forma duradera de la degradación fotoquímica. El recubrimiento de vidrio, que también es posible, no actúa, en cambio, como protección del sustrato, sino como efecto pantalla de radiación UV de onda larga (≥ 300 nm), que atraviesa casi totalmente acristalamientos comerciales.

Un objeto de la presente invención, por lo tanto, es también un recubrimiento producido a partir de una composición de recubrimiento según la invención.

El recubrimiento según la invención presenta en formas de realización preferentes espesores de capa de 0,1 μm a 20 μm , de modo particularmente preferente de 0,3 μm a 10 μm , de modo muy particularmente preferente de 0,5 μm a 5 μm . Cuanto mayor sea la proporción de los compuestos según la invención de la fórmula general (I) en estos recubrimientos según la invención, más finos pueden elegirse los espesores de capa para lograr una protección UV suficiente.

Los recubrimientos según la invención presentan, preferentemente, un valor de extinción a 340 nm, también denominado densidad óptica a 340 nm, de 1,2 o superior, preferentemente de 1,5 o superior, de modo particularmente preferente de 2 o superior. Este valor de extinción es una medida del efecto protector del recubrimiento según la invención frente a la radiación UV. El valor de extinción a 340 nm se mide con un espectrómetro UV-VIS Cary 50, Varian Inc., Estados Unidos, según el procedimiento A mencionados en los ejemplos.

También son objeto de la presente invención, además, por lo tanto, artículos caracterizados porque presentan al menos un sustrato y al menos un recubrimiento producido a partir de al menos una composición de recubrimiento según la invención. Como sustratos se consideran a este respecto aquellos de plástico, vidrio o materiales naturales, tales como, por ejemplo, madera. Son preferentes los sustratos de plástico. De modo particularmente preferente el sustrato es un cuerpo moldeado, un extrudado o un coextrudado que contiene uno o varios plásticos termoplásticos. De modo muy particularmente preferente, los artículos según la invención son, por ejemplo, láminas, placas alveolares, cubiertas de protección de faros, acristalamiento de automóviles o acristalamientos arquitectónicos.

Las composiciones de recubrimiento según la invención son adecuadas, además, según la invención, para el recubrimiento de superficies tales como, por ejemplo, plásticos, madera o vidrio, en particular de superficies de plástico. Debido a su elevada transparencia, pueden usarse los recubrimientos según la invención particularmente también en plásticos transparentes, preferentemente termoplásticos transparentes tales como policarbonato, poliacrilato o poli(met)acrilato, polisulfonas, poliésteres, poliuretano termoplástico y poliestireno, así como sus copolímeros y mezclas. Termoplásticos adecuados son, por ejemplo, poliacrilatos, poli(met)acrilatos (por ejemplo PMMA; por ejemplo Plexiglas® de la empresa Röhm), copolímeros de cicloolefina (COC; por ejemplo Topas® de la empresa Ticona; Zenoex® de la empresa Nippon Zeon o Apel® de la empresa Japan Synthetic Rubber), polisulfonas (Ultrason® de BASF o Udel® de la empresa Solvay), poliésteres tales como, por ejemplo, PET o PEN, policarbonato (PC), mezclas de policarbonato y poliéster, por ejemplo PC/PET, policarbonato/policiclohexilmetanolciclohexanodicarboxilato (PCCD; Xylecs® de la empresa GE), policarbonato/PBT y sus mezclas. En un modo particularmente ventajoso se protegen policarbonatos y copolicarbonatos, sobre todo policarbonatos y copolicarbonatos (aromáticos) basados en bisfenol A mediante dichos recubrimientos según la invención frente a la radiación UV. El policarbonato protegido de este modo a largo plazo frente a la radiación UV puede usarse después para el acristalamiento de edificios y vehículos, en los que debe evitarse durante un periodo de tiempo largo un amarilleo. Se usan preferentemente poli(met)acrilatos y policarbonatos o copolicarbonatos, y especialmente policarbonatos o copolicarbonatos y sus mezclas.

Policarbonatos adecuados para la preparación de las composiciones de plásticos según la invención son todos los policarbonatos conocidos. Éstos son homopolicarbonatos, copolicarbonatos y poliester carbonatos termoplásticos. Los policarbonatos adecuados tienen preferentemente pesos moleculares promedio M_w de 18.000 a 40.000,

preferentemente de 26.000 a 36.000 y, en particular, de 28.000 a 35.000, determinados mediante medición de las viscosidades relativas en disolución en diclorometano o en mezclas de cantidades similares en peso de fenol/o-diclorobenceno calibradas mediante dispersión de la luz.

5 La preparación de los policarbonatos se realiza preferentemente según los procedimientos de interfase o los procedimientos de fusión-transesterificación que se describen de modo diverso en la literatura. Para procedimientos de interfase nos remitimos, por ejemplo, a H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, Nueva York 1964 página 33 y siguientes, y a Polymer Reviews, Vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, Nueva York 1965, Cap. VIII, página 325, a Dres. U. Grigo, K. Kircher y P. R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Viena 1992, páginas 118-145 y al documento EP-A 0517044. El procedimiento de fusión-transesterificación se describe, por ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley y Sons, Inc. (1964) y en los documentos de patente DE-B 10 31 512 y US-B 6 228 973.

15 Los policarbonatos se obtienen mediante reacciones de compuestos de bisfenol con compuestos de ácido carbónico, en particular fosgeno o en procedimientos de fusión-esterificación de carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo. A este respecto, son particularmente preferentes homopolicarbonatos a base de bisfenol-A y copolicarbonatos a base de los monómeros de bisfenol-A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano. Otros compuestos de bisfenol que pueden usarse para la síntesis de policarbonato, se divulgan entre otros en los documentos WO-A 2008037364, EP-A 1 582 549, WO-A 2002026862, WO-A 2005113639.

Los policarbonatos pueden ser lineales o ramificados. Se pueden usar también mezclas de policarbonatos ramificados y no ramificados.

25 Los ramificantes adecuados para policarbonatos son conocidos por la literatura y se describen, por ejemplo, en los documentos de patente US-B 4 185 009, DE-A 25 00 092, DE-A 42 40 313, DE-A 19 943 642, US-B 5 367 044 y en la literatura citada en los mismos. Además, los policarbonatos usados pueden ramificarse también intrínsecamente, añadiéndose a este respecto ramificantes en el marco de la preparación de policarbonatos. Un ejemplo de ramificantes intrínsecos son las denominadas estructuras de Fries, tal como se divulgan para policarbonatos en estado fundido en el documento EP-A 1 506 249.

Además, pueden usarse en la preparación de policarbonato interruptores de cadena. Como interruptores de cadena se usan preferentemente fenoles tales como fenilo, alquilfenoles tales como cresol y 4-terc-butilfenol, clorofenol, bromofenol, cumilfenol o sus mezclas.

35 La composición o las composiciones de plástico de la capa de sustrato o de las capas de sustrato pueden contener adicionalmente aditivos tales como, por ejemplo, absorbentes UV, absorbentes IR y otros coadyuvantes de procesamiento habituales, particularmente agentes de desmoldeo y agentes de flujo, y los estabilizantes habituales, particularmente termoestabilizantes y antiestáticos, pigmentos, colorantes y blanqueadores ópticos. A este respecto, en cada capa están presentes aditivos diferentes o concentraciones diferentes de aditivos. No obstante, según la invención no son estrictamente necesarios y preferentemente tampoco están presentes absorbentes UV adicionales en los plásticos que se van a recubrir.

40 No obstante, puede ser ventajoso usar una composición o composiciones de plásticos para la capa o las capas de sustrato que contengan cantidades reducidas de absorbentes UV adicionales. Por lo tanto, en una forma de realización preferente se usa como plástico policarbonato, que contiene adicionalmente del 0,01 al 0,05 % en peso de uno o varios absorbentes UV de las clases de derivados de benzotriazol, derivados de benzotriazol diméricos, derivados de triazina, derivados de triazina diméricos, diarilcianoacrilatos. A este respecto dichos absorbentes UV son preferentemente diferentes de los compuestos según la invención de la fórmula general (I).

45 En otra forma de realización están presentes en otras capas de sustrato, por ejemplo en capas de coextrusión dado el caso presentes, cantidades más elevadas de aditivos, en particular de absorbentes UV.

En el caso de sustratos que se van a recubrir de plásticos termoplásticos pueden recubrirse sobre todos cuerpos moldeados extrudidos, coextrudidos o moldeados por inyección, por ejemplo en forma de láminas, placas, placas alveolares y sustratos en su mayor parte planos. En sectores de aplicación se encuentran también en el sector de piezas moldeadas por inyección 1C o 2C, por ejemplo en forma de cubiertas de protección de faros, de acristalamientos arquitectónicos y de automóvil.

Según el uso, se aplican los recubrimientos de modo conveniente a un lado o a varios lados del sustrato. Los sustratos planos tales como láminas o placas pueden recubrirse, correspondientemente, por una cara o por las dos caras, pudiendo ser los recubrimientos en el recubrimiento de dos caras iguales o diferentes.

55 El artículo que contiene el sustrato recubierto puede contener además otros recubrimientos. Además de los recubrimientos de protección UV pueden considerarse como otros recubrimientos, por ejemplo, capas absorbentes de IR, capas reflectoras de IR, capas conductoras eléctricas, capas electroluminiscentes, capas coloreadas e

impresas para fines de decoración, capas impresas conductoras eléctricas, tales como, por ejemplo, las que se usan para calefacción de acristalamientos de automóvil, dado el caso también capas que contienen alambres de calentamiento, capas antirreflexión, recubrimientos antigoteo, recubrimientos antiniebla, recubrimientos antihuellas y/o combinaciones de los mismos. Estos recubrimientos pueden aplicarse o estar incluidos como capas intermedias y/o capas exteriores.

Para mejorar la adherencia al sustrato o para otro sobrepintado es posible usar un adhesivo adecuado, que sirva para lograr una buena adherencia de los recubrimientos según la invención al sustrato o a otras capas. El adhesivo puede añadirse a la composición de recubrimiento según la invención o aplicarse como recubrimiento por separado a la capa según la invención. Los adhesivos habituales se basan en su mayor parte en polimetacrilatos o poliuretanos. Además del efecto adhesivo puede aumentarse opcionalmente mediante absorbentes UV adicionales y otros fotoestabilizantes, preferentemente HALS, la protección UV de la estructura total. El adhesivo o el imprimador, opcionalmente, después de secar con aire a temperatura ambiente, pueden secarse al horno a temperatura aumentada (procedimiento de secado en horno sobre secado en horno) o sobrepintarse directamente con la solución de sol-gel o con otro barniz de recubrimiento (procedimiento de mojado sobre mojado).

Sobre este pueden sobrepintarse los recubrimientos obtenidos a partir de las mezclas según la invención con otros recubrimientos, lo que por ejemplo puede servir para mejorar las propiedades mecánicas (resistencia al rayado). También es posible aplicar una capa de plasma, que puede ofrecer una protección de barrera y contra el rayado adicional. Esta capa de plasma se aplica depositando especies reactivas según el estado de la técnica, por ejemplo, la deposición química de vapor asistida por plasma PECVD, pulverización por magnetrón (por ejemplo, documento US-A 2007/104956) o evaporación. Los procedimientos de recubrimiento de este tipo son conocidos y se describen en detalle en Rene A. Haefer "Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie" parte I, ediciones Springer 1987. Normalmente podrían depositarse, a este respecto, capas vítreas. Pero también son adecuadas capas de carbono diamantino o amorfo.

En particular son adecuados para una resistencia al rayado los barnices sol-gel. Los barnices sol-gel en el sentido de la presente invención son barnices que se han producido mediante el procedimiento de sol-gel. El procedimiento de sol-gel es un procedimiento de síntesis de materiales no metálicos inorgánicos o poliméricos híbridos a partir de dispersiones coloidales, las denominadas soles.

Por ejemplo, pueden producirse dichos barnices sol-gel mediante la hidrólisis de dispersiones acuosas de dióxido de silicio coloidal y una organoalcoxisilano o mezclas de organoalcoxisilanos de la fórmula general $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, representando en el organoalcoxisilano o en los organoalcoxisilanos de la fórmula general $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ R un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ monovalente o un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ total o parcialmente fluorado, una unidad vinilo a alilo, un resto arilo o un resto alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$. De modo particularmente preferente R representa un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, por ejemplo un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, sec-butilo o n-butilo o un resto vinilo, alilo, fenilo o fenilo sustituido. Los restos $\text{-OR}'$, independientemente uno de otro se seleccionan del grupo que contiene grupos alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$, un grupo alcoxi, un grupo hidroxilo, un grupo formilo y un grupo acetilo.

El dióxido de silicio coloidal se puede obtener, por ejemplo, como Levasil® 200 A, Nalco® 1034A (Nalco Chemical Co), Ludox® AS-40 o Ludox® LS (GRACE Davison). Como organoalcoxisilanos se pueden mencionar, por ejemplo, los compuestos siguientes: 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrihiidroxisilano, metiltrihiidroxisilano, etiltrimetoxisilano, metiltriacetoxisilano, etiltrihiidroxisilano, feniltrihiidroxisilano (por ejemplo, feniltrihiidroxisilano y feniltrimetoxisilano) y mezclas de los mismos.

Como catalizador para la hidrólisis pueden usarse por ejemplo ácidos o bases orgánicos y/o inorgánicos.

En una forma de realización de la preparación de barnices sol-gel pueden formarse in situ las partículas de dióxido de silicio coloidal también mediante condensación previa partiendo de alcoxisilanos (véase para ello "The Chemistry of Silica", Ralph K. Iler, John Wiley & Sons, (1979), p. 312-461.

La hidrólisis de la solución sol-gel se interrumpe o se retarda significativamente con la adición de disolventes, preferentemente disolventes alcohólicos tales como, por ejemplo, isopropanol, n-butanol, isobutanol o mezclas de los mismos. A continuación pueden añadirse, por ejemplo para la protección UV del recubrimiento sol-gel, uno o varios absorbentes UV, que opcionalmente se han disuelto previamente en un disolvente, a la solución de recubrimiento sol-gel, con lo que tiene lugar una etapa de envejecimiento de algunas horas o de varios días o varias semanas. Además, pueden añadirse también otros aditivos y/o estabilizantes tales como, por ejemplo, agentes de nivelación, aditivos de superficie, espesantes, pigmentos, colorantes, catalizadores del endurecimiento, absorbentes IR y/o adhesivos.

También es posible el uso de hexametildisilazano o compuestos comparables que pueden provocar una reducción de la propensión a roturas de los recubrimientos (véase también el documento WO 2008/109072 A).

Como absorbentes UV para los recubrimientos sol-gel pueden usarse opcionalmente, por ejemplo, los absorbentes que contienen en su mayor parte hidroxilo, moderadamente polares disponibles comercialmente y absorbentes inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxido de cinc o dióxido de cerio, que sin embargo no poseen el efecto óptimo (documento EP-A 0 931 820). Absorbentes UV modificados con un grupo alcoxi-silil(alquilo) para dichos

sistemas a base de resorcinol se han divulgado en los documentos US-A 5.391.795 y US-A 5.679.820.

Barnices sol-gel estabilizados con UV disponibles comercialmente se pueden obtener, por ejemplo, de la empresa Momentive Performance Materials con las denominaciones de producto AS4000 y AS4700. Los barnices de siloxano sol-gel poseen a espesores de capa de 1 a 20 μm , preferentemente de 2 a 15 μm , de modo particularmente de 4 a 12 μm , una extinción entre 0,2 y 4, preferentemente entre 0,2 y 2, de modo particularmente preferente 0,3 $\leq$ extinción (capa sol-gel) $\leq$ 1,5.

Los recubrimientos según la invención son adecuados de modo particularmente preferente como capa de imprimador para recubrimientos resistentes al rayado que se aplican por medio de barnices sol-gel. Estos últimos muestran una adherencia sobresaliente en los recubrimientos según la invención. Para ello no es necesario preferentemente ninguna capa adicional de adhesivo.

Los barnices de polímeros híbridos en el sentido de la presente invención, denominados también barnices híbridos, se basan en el uso de polímeros híbridos como aglutinantes. Los polímeros híbridos (híbridos: lat. "de origen doble") son materiales poliméricos que reúnen en sí mismos las unidades estructurales de distintas clases de materiales en el nivel molecular. Debido a su construcción los polímeros híbridos pueden presentar combinaciones de propiedades totalmente novedosas. A diferencia de los materiales compuestos (límites de fase definidos, interacciones débiles entre las fases) y los nanomateriales compuestos (uso de cargas a escala nanométrica), las unidades estructuras de polímeros híbridos están unidas entre sí a nivel molecular. Esto se realiza mediante procedimientos químicos tales como, por ejemplo, el procedimiento de sol-gel, con el que pueden construirse redes inorgánicas. Usando precursores orgánicamente reactivos, por ejemplo alcóxidos metálicos orgánicamente modificados pueden producirse adicionalmente estructuras oligoméricas/poliméricas orgánicas. Los barnices de acrilato que contienen nanopartículas modificadas superficialmente, que forman después del endurecimiento una red orgánica/inorgánica, también se definen como barniz híbrido.

Un posible barniz híbrido endurecible térmicamente es el PHC587B o el PHC587C (Momotive Performance Materials), véase también el documento EP-A 0 570 165. El espesor de capa debería ser de 1 a 20 μm , preferentemente de 3 a 15 μm , de modo particularmente preferente de 6 a 8 μm .

Los barnices híbridos endurecibles con UV son, por ejemplo, barnices de acrilato endurecibles con UV o sistemas de silano hidrolizables exentos de agua endurecibles con UV, tal como se describen en los documentos WO 2008/071363 A o DE-A 2804283. Un sistema disponible comercialmente es el UVHC3000 (Momotive Performance Materials). El espesor de capa debería ser de 1 a 25 μm , preferentemente de 4 a 20 μm , de modo particularmente preferente de 8 a 12 μm . Las capas de protección al rayado a base de barnices híbridos deberían poseer una extinción a 340 nm entre 0,1 y 3, preferentemente entre 0,2 y 2,5, de modo particularmente preferente 0,3 $\leq$ extinción (capa híbrida) $\leq$ 2.

Los ejemplos de realización siguientes sirven para explicar la invención de forma ejemplar, pero sin limitarla

Ejemplos

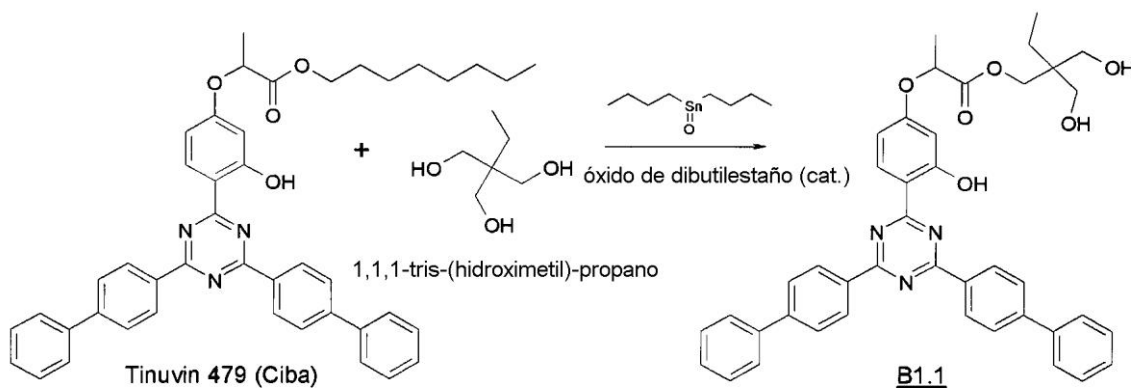
Procedimiento A: Determinación de la extinción (determinación de la densidad óptica) a 340 nm

La extinción del recubrimiento según la invención después de la aplicación a un sustrato de policarbonato (o un sustrato de vidrio según el procedimiento B) y posterior endurecimiento se determinó usando un espectrofotómetro Cary 50 UV-Vis de Varian Inc., Estados Unidos, a 340 nm, usándose un sustrato de policarbonato sin recubrir, pero por lo demás idéntico (sustrato de vidrio para el procedimiento B) como espectro de fondo.

Procedimiento B: Determinación del espesor de capa

Para la determinación del espesor de capa de los recubrimientos en sustratos poliméricos se aplicó para la calibración la composición de barniz en cuestión en cada caso con un espesor de capa diferente sobre vidrio y se endureció, se determinó la extinción del recubrimiento correspondiente a 340 nm según el procedimiento A y los espesores de capa de los recubrimientos se determinaron usando un medidor de perfil Alpha-Step 500 (empresa Tencor). A continuación, se calculó mediante la extinción determinada con el procedimiento A) a 340 nm del recubrimiento del sustrato de policarbonato cuyo espesor de capa debe determinarse, el espesor de capa de este recubrimiento (la extinción del recubrimiento correspondiente a 340 nm es proporcionar al espesor de capa de este recubrimiento).

Ejemplo 1: Preparación del absorbente UV según la invención

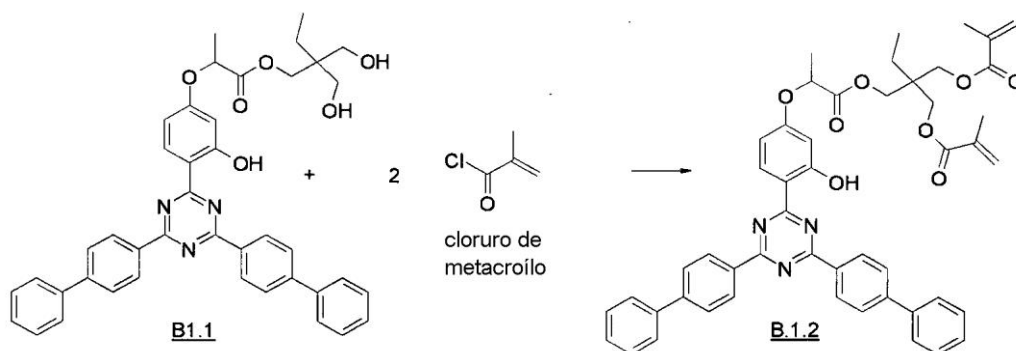


Se dispusieron 110 g de Tinuvin 479 (Ciba Specialty Chemicals Inc., Suiza) y 8,1 g de óxido de dibutilestaño (Aldrich) en 217,7 g de 1,1,1-tris-(hidroximetil)-propano (Aldrich) y se agitó durante 5 h a 165 °C (temperatura del baño de aceite). La masa agitada fue en primer lugar turbia, después se volvió transparente. Después de enfriar la mezcla de reacción se precipitó el producto con metanol de forma cristalina, se separó por filtración, se lavó con metanol y se secó. La purificación adicional se realizó mediante cristalización, dos veces, a partir de tolueno. El punto de fusión de **B1.1** es de 121,8 °C. Rendimiento: 70 g (63 % del valor teórico).

Análisis elemental: C₄₂H₃₉N₃O₆ (681,80)

Calc.: C73,99; H5,77; N6,16.

Hall.: C74,80; H6,00; N5,90.



70 g de **B1.1** se disolvieron en 350 ml de dioxano y se añadieron 31,2 g de trietilamina. A esta solución se añadió gota a gota con refrigeración exterior una solución de 23 g de cloruro de ácido de metacrilóilo en 70 ml de dioxano. La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a temperatura ambiente y a continuación se dispuso en agua. La sustancia sedimentada se recogió en una solución de tolueno y acetato de etilo (8:1). La solución se secó con sulfato de magnesio. La purificación cromatográfica posterior se realizó sobre gel de sílice en tolueno/acetato de etilo (8:1). Después de eliminar el disolvente, el compuesto **B1.2** se secó al vacío. El producto era una resina sólida vidriosa no cristalina. Rendimiento: 29 g (35 % del valor teórico).

Análisis elemental: C₅₀H₄₇N₃O₈ (817,95)

Calc.: C73,42; H5,79; N5,14.

Halla.: C73,20; H6,00; N5,10.

Ejemplo 2: Preparación de la formulación de barniz según la invención (composición de recubrimiento)

a) A 9 g de alcohol de diacetona se añadió 1 g de **B1.2** y se disolvió a temperatura ambiente completamente. Se añadieron 0,02 g de Darocur® 4265. La solución transparente se filtró a través de un filtro con aspiración a presión (filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,2 µm) y se transfirió a un frasco de vidrio oscuro.

b) A 9 g de alcohol de diacetona se añadieron 0,9 g de **B1.2** y 0,1 g de penta/hexa-acrilato de dipentaeritritol (DPHA, empresa Aldrich) y se disolvieron completamente a temperatura ambiente. Se añadieron 0,02 g de Darocur® 4265. La solución transparente se filtró a través de un filtro con aspiración a presión (filtro de membrana con un

tamaño de poro de 0,2 µm) y se transfirió a un frasco de vidrio oscuro.

c) De forma análoga al punto b) se preparó otra formulación de barniz a partir de 0,8 g de **B.1.2** y 0,2 g de penta/hexa-acrilato de dipentaeritritol (DPHA, empresa Aldrich).

5 d) De forma análoga al punto b) se preparó otra formulación de barniz a partir de 0,5 g de **B.1.2** y 0,5 g de penta/hexa-acrilato de dipentaeritritol (DPHA, empresa Aldrich).

e) De forma análoga al punto b) se preparó otra formulación de barniz a partir de 0,25 g de **B.1.2** y 0,75 g de penta/hexa-acrilato de dipentaeritritol (DPHA, empresa Aldrich).

10 f) A 6,13 g de alcohol de diacetona se añadieron 0,5 g de **B.1.2** y se disolvieron a temperatura ambiente completamente. Se añadieron 3,33 g del barniz UVHC 3000 (empresa Momentive Performance Materials) y 0,04 g de Darocur® 4265. La solución transparente se filtró a través de un filtro con aspiración a presión (filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,2 µm) y se transfirió a un frasco de vidrio oscuro.

Ejemplo 3: Producción de los objetos de policarbonato recubiertos

3.1. Sustratos y su preparación:

15 Placas de (PC) policarbonato moldeadas por inyección de calidad óptica a partir de Makrolon® M2808 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media, índice de fluidez de 10 g/10 min según la norma ISO 1133 a 300 °C y 1,2 kg, sin estabilización UV) de 10 x 15 x 0,32 cm de tamaño se calentaron durante 1 h a 120 °C, se lavaron con isopropanol y se secaron con aire.

20 De forma análoga se prepararon placas de (PC) policarbonato moldeadas por inyección del mismo tamaño de calidad óptica a partir de Makrolon® AL2647 (policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador UV y agente de desmoldeo; índice de fluidez de 13 g/10 min según la norma ISO 1133 a 300 °C y 1,2 kg).

A una lámina de (PC) policarbonato dotada por ambas caras con láminas de forro (Makrofol® DE 1-1 cc, espesor de 500 µm) se le retiró la lámina de forro de ambas caras. Las películas se recubrieron sin purificación húmeda y sin pretratamiento térmico.

3.2. Aplicación de la capa de protección UV según la invención

25 a) La formulación de barniz líquida del ejemplo 2a) se aplicó a las placas o a las láminas usando el aparato de extracción de película Zehnter ZAA 2300 (rasqueta espiral de 9 µm, velocidad de extracción: 15 mm/s). Los recubrimientos se secaron durante un corto período y se endurecieron con la lámpara UV. Para ello se usó el aparato UV BK 150 EBU empresa Arccure technologies GmbH (irradiador UV 150 D 200, potencia eléctrica 3 kW, dosis de UV en la totalidad del intervalo espectral 15 J/cm²). El espesor de los recubrimientos obtenidos de este modo fue de entre 1 y 2 µm. La densidad óptica se midió a 340 nm (medida con espectrómetro UV-VIS Cary 50 - Varian Inc., Estados Unidos) y fue superior a 3. La capacidad de adherencia de estos recubrimientos se determinó mediante rotura con cinta adhesiva (cinta adhesiva 3M® 610) así como por corte reticular (de forma análoga a la norma ISO 2409). El ensayo se aprobó, es decir, no se produjo de ninguna manera la rotura del recubrimiento (valoración 0 según la norma ISO 2409).

35 b) a e) de forma análoga a a) se aplicaron las formulaciones de barniz 2b) a 2e) y se endurecieron. El espesor de los recubrimientos obtenidos de este modo fue de entre 1 y 2 µm. La densidad óptica a 340 nm fue superior a 2. El ensayo de adherencia se aprobó (valoración 0 según la norma ISO 2409).

40 f) de forma análoga a a) se aplicó la formulación de barniz 2f) y se endureció. El espesor del recubrimiento obtenido de este modo fue de 2,9 µm. El ensayo de adherencia se aprobó (valoración 0 según la norma ISO 2409). La densidad óptica a 340 nm fue de 3,76.

3.3 Aplicación de la capa de barniz de cubierta:

45 a) Las placas o láminas provistas con la capa de protección UV del ejemplo 3.2.a) se recubrieron a continuación con un imprimador PMMA disponible comercialmente (imprimador SHP470 de la empresa Momentive Performance Materials), se secaron con aire durante 30 min a temperatura ambiente y se endurecieron durante 30 min a 127 °C. A continuación se sobrebarnizaron directamente con el barniz sol-gel disponible comercial recién filtrado AS4700 de la empresa Momentive Performance Materials en el procedimiento de riego. Después de 30 min de secado con aire a temperatura ambiente las placas se endurecieron a 127 °C durante una hora. La capacidad de adherencia de estos recubrimientos se determinó mediante rotura con banda adhesiva (banda adhesiva 3M® 610) así como por corte reticular (de forma análoga a la norma ISO 2409). El ensayo se aprobó, es decir, no se produjo de ninguna manera la rotura del recubrimiento (valoración 0 según la norma ISO 2409).

b) Las placas o láminas provistas con la capa de protección UV del ejemplo 3.2.a) se sobrebarnizaron a continuación con un barniz disponible comercialmente UVHC 3000 de la empresa Momentive Performance Materials con el procedimiento de riego. Después de 6 min de secado con aire en la cabina de secado a 70 °C las

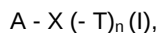
placas o láminas se endurecieron con una lámpara UV. El recubrimiento aprobó el ensayo de adherencia, es decir, no se produjo de ninguna manera la rotura del recubrimiento (valoración 0 según la norma ISO 2409).

5 c) Las placas provistas con la capa de protección UV del ejemplo 3.2e) se introdujeron a continuación en la cámara de vacío y se fijaron a aproximadamente 180 mm frente a la fuente de plasma. La cámara de vacío se evacuó a continuación a una presión base inferior a $1 \cdot 10^{-4}$ hPa. Después se ajustó un flujo de 24 g/h de hexametilsiloxano y se encendió el plasma con una potencia de 2000 W, pulsado $T_{\text{encendido}} = 5$ ms y $T_{\text{apagado}} = 5$ ms. La deposición de capas se llevó a cabo durante 1 min a una presión de $p = 0,025$ hPa. Después se conectó el oxígeno y el flujo aumentó de 0 a 1 l/min en un periodo de 30 s. A un flujo de 24 g/h de HMDSO y de 1 l/min de O_2 se realizó a una presión $p = 0,14$ hPa durante otros 8 min a la potencia mencionada anteriormente la deposición de capas. Esto proporcionó un espesor de capa total de aproximadamente 5 μm . La capa era transparente y presentaba una dureza de lápiz de 3H. El recubrimiento aprobó el ensayo de adherencia, es decir, no se produjo de ninguna manera la rotura del recubrimiento (valoración 0 según la norma ISO 2409).

15 Los ejemplos muestran que los absorbentes UV según la invención presentan por sí mismos propiedades formadoras de película y no precisan para la formación de una capa transparente, fina, con buena adherencia ningún formador de película adicional tal como, por ejemplo aglutinantes o comonomeros polimerizables (véanse ejemplos particulares con la formulación de recubrimiento del ejemplo 2a)). La adición de diferentes cantidades de diluyentes reactivos en los ejemplos 2b) a 2e) muestra resultados comparables. Los ejemplos muestran además que los sustratos protegidos UV con el recubrimiento según la invención pueden sobrebarnizarse de modo resistente al rayado mediante plasma o con formulaciones endurecibles con UV o de sol-gel disponibles comercialmente. 20 Además, pudieron mostrar que los recubrimientos según la invención mismos pueden servir directamente como capas de imprimador para los recubrimientos resistentes al rayado sin que se afecte, a este respecto, a la adherencia.

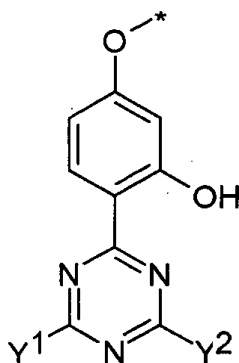
REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula general (I)



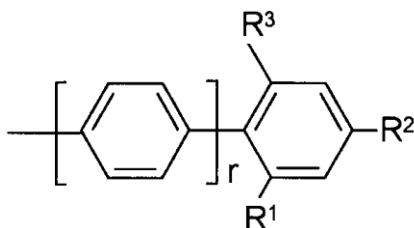
en la que

5 A representa



en la que

Y¹ e Y² representan independientemente uno de otro sustituyentes de la fórmula general



10 en la que

r representa 0 o 1, preferentemente representa 1,

15 R¹, R², R³ independientemente unos de otros representan H, OH, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₄₋₁₂, alquenilo C₂₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀, cicloalquilo C₄₋₁₂, alquenilo C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, halógeno, -C≡N, haloalquilo C₁₋₅, -SO₂R', -SO₃H, -SO₃M (M = metal alcalino), -COOR', -CONHR', -CONR'R'', -OCOOR', -OCOR', -OCONHR', (met)acrilamino, (met)acriloxi, arilo C₆₋₁₂ dado el caso sustituido con alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, CN y/o halógeno o heteroarilo C₃₋₁₂ dado el caso sustituido con alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, CN y/o halógeno, en los que

M representa un catión de metal alcalino,

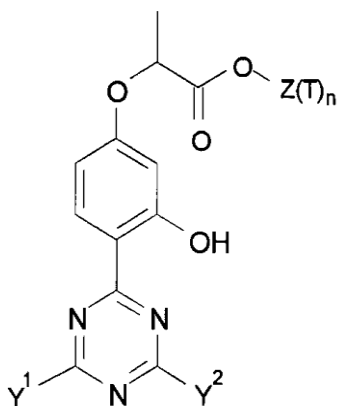
R' y R'' representa H, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₄₋₁₂, arilo C₆₋₁₂ dado el caso sustituido con alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, CN y/o halógeno o heteroarilo C₃₋₁₂ dado el caso sustituido con alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, CN y/o halógeno,

20 X representa un enlazador de cadena abierta lineal o ramificado dado el caso sustituido de carbono, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y/o silicio en la cadena,

T representa un resto acrilato -O-(C=O)-CH=CH₂ o un resto metacrilato -O-(C=O)-C(CH₃)=CH₂, y

n representa un número entero de 2 a 5.

2. Compuestos según la reivindicación 1, **caracterizados porque** se trata de los de la fórmula general (I-1)



(I-1)

en la que

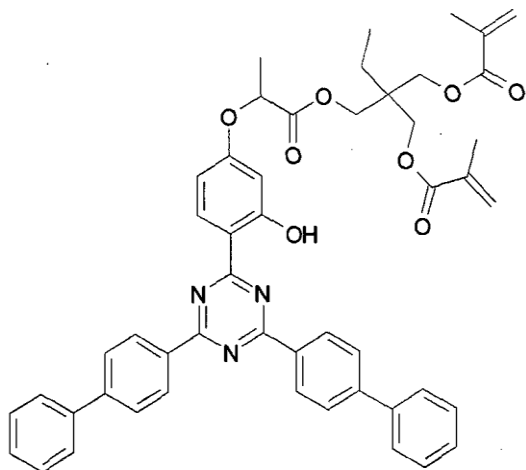
Z representa un resto alquileo C_{1-20} o un resto de alquilen C_{1-20} -éter lineales o ramificados dado el caso sustituidos,

T, n, Y^1 e Y^2 tienen el significado indicado en la reivindicación 1.

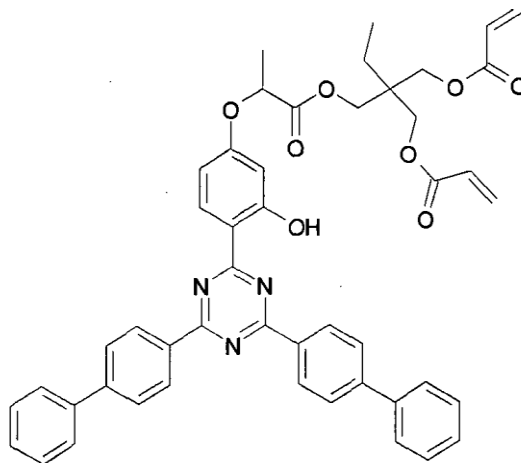
5 **3.** Compuestos según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados porque**, en los sustituyentes Y^1 e Y^2 , r representa en cada caso 1.

4. Compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados porque** en los sustituyentes Y^1 e Y^2 los restos R^1 , R^2 y R^3 representan en cada caso H.

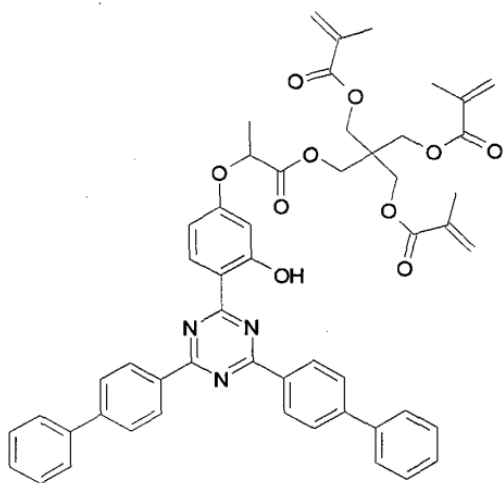
10 **5.** Compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** se trata de los compuestos seleccionados del grupo de los compuestos de las fórmulas (I-1-1) a (I-1-12)



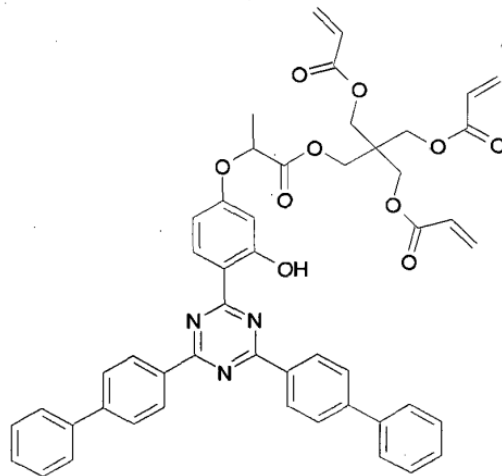
(I-1-1)



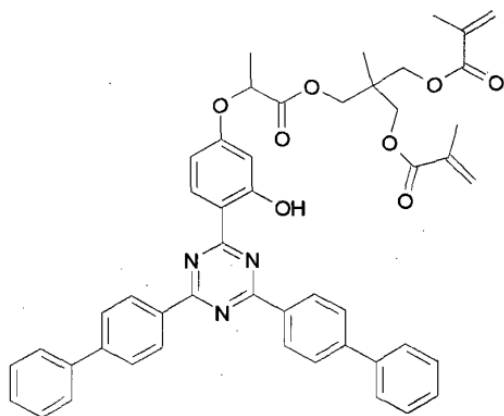
(I-1-2)



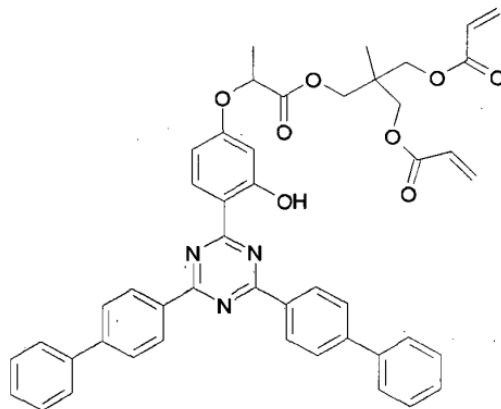
(I-1-3)



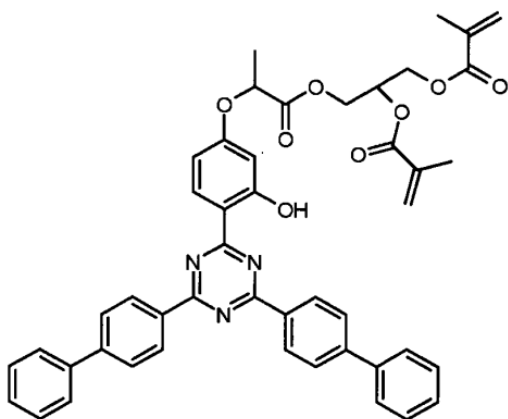
(I-1-4)



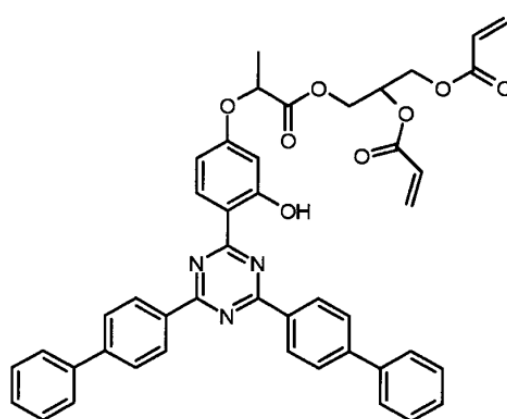
(I-1-5)



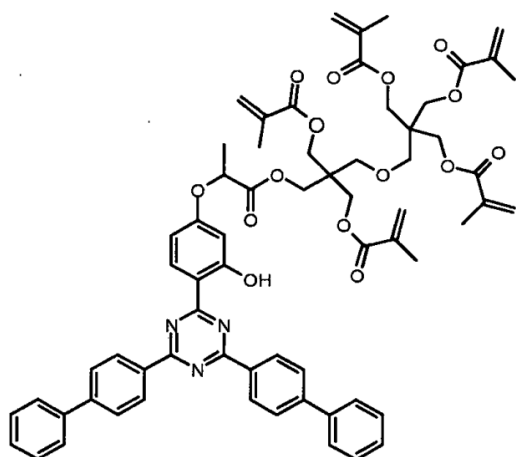
(I-1-6)



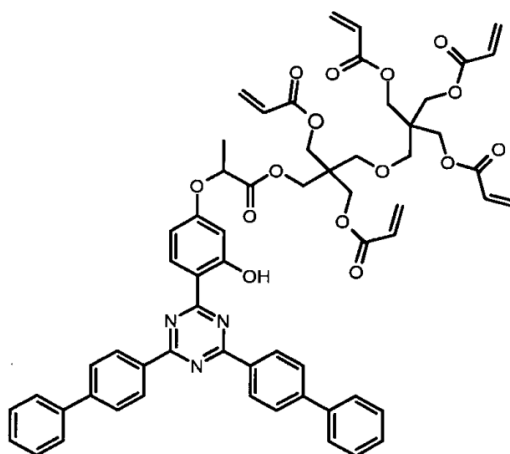
(I-1-7)



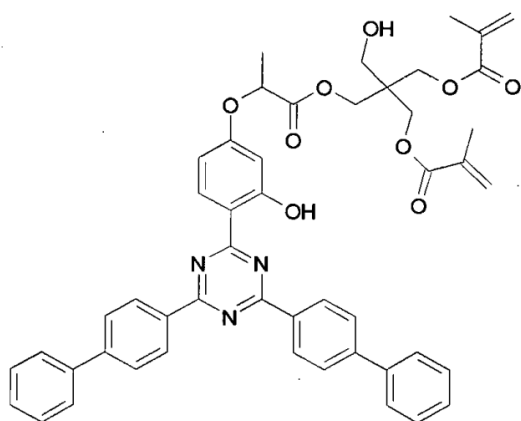
(I-1-8)



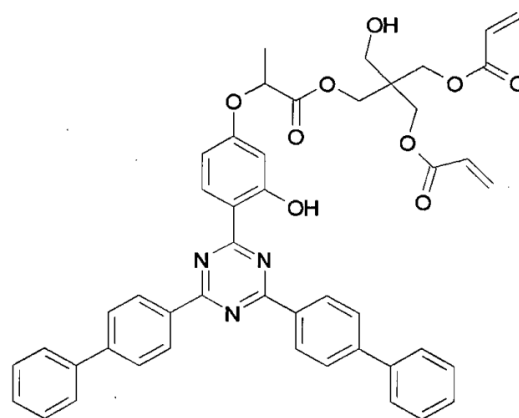
(I-1-9)



(I-1-10)



(I-1-11)



(I-1-12)

6. Composición de recubrimiento, **caracterizada porque** contiene al menos uno de los compuestos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 y al menos un disolvente orgánico.

7. Composición de recubrimiento según la reivindicación 6, **caracterizada porque** contiene al menos un iniciador, preferentemente al menos un fotoiniciador.

8. Composición de recubrimiento según las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizada porque** contiene al menos un estabilizante del grupo de los estabilizantes HALS (*Hindered Amine Light Stabiliser* (fotoestabilizante de amina impedida)).

9. Composición de recubrimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizada porque** contiene al menos un diluyente reactivo o al menos un uretanoacrilato o un poliesteracrilato alifáticos oligoméricos.

10. Composición de recubrimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado porque** adicionalmente contiene uno o varios aditivos adicionales seleccionados del grupo que contiene estabilizantes, agentes de nivelación, aditivos de superficie, pigmentos, colorantes, adhesivos, absorbentes IR y absorbentes UV distintos de los compuestos de la fórmula general (I).

11. Procedimiento de recubrimiento de sustratos, **caracterizado porque**

A) se aplica al sustrato una capa de una composición de recubrimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 10,

B) a continuación se elimina al menos una parte del disolvente de la capa obtenida según la etapa A),

C) a continuación la capa obtenida según la etapa B) se endurece.

12. Recubrimiento obtenido a partir de una composición de recubrimiento según al menos una de las

reivindicaciones 6 a 10.

13. Artículo **caracterizado porque** contiene al menos un sustrato y al menos un recubrimiento producido a partir de al menos una composición de recubrimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 10.

5 **14.** Artículo según la reivindicación 13, **caracterizado porque** el sustrato es un cuerpo moldeado, un extrudado o un coextrudado que contiene uno o varios plásticos termoplásticos.

15. Lámina, placa, placa alveolar, cubierta de protección de faros, acristalamiento de automóviles o acristalamiento arquitectónico según las reivindicaciones 13 o 14.