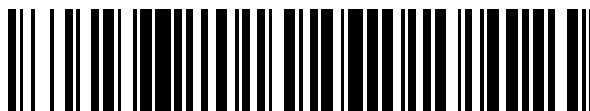


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 139**

51 Int. Cl.:

C08G 64/02 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2012 E 12708216 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2681256**

54 Título: **Copolicarbonatos, sus derivados y el uso de los mismos en composiciones de recubrimiento duro de silicona**

30 Prioridad:

28.02.2011 US 201113036307

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

23.10.2015

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(100.0%)
260 Hudson River Road
Waterford, NY 12188, US**

72 Inventor/es:

**HILGERS, CHRISTOPH;
DHANABALAN, ANANTHARAMAN;
IYER, NARAYANA PADMANABHA y
LANDON, SHAYNE JOSEPH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 549 139 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

Copolicarbonatos, sus derivados y el uso de los mismos en composiciones de recubrimiento duro de silicona

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a copolicarbonatos. Más particularmente, se refiere a nuevos dioles de copolicarbonato que tienen unidades de repetición alicíclicas y poliéter. La presente invención también se refiere al uso de los dioles de copolicarbonato mencionados anteriormente y sus derivados como un componente nuevo para las composiciones de recubrimiento duro de silicona curables.

Antecedentes de la invención

Los materiales poliméricos, particularmente los termoplásticos tales como policarbonato, son alternativas prometedoras al vidrio para su uso como material estructural en varias aplicaciones, incluyendo aplicaciones automotrices, de transporte y de vidrio arquitectónico, donde la mayor libertad de diseño, el ahorro de peso, y las características de seguridad mejoradas se encuentran en elevada demanda. Los sustratos de policarbonato sencillos, sin embargo, están limitados por su falta de abrasión, resistencia química, UV y climatológica, y por lo tanto necesitan protegerse con recubrimientos ópticamente transparentes que alivien las limitaciones anteriores en las aplicaciones ya mencionadas.

Los recubrimientos duros de silicona curables térmicamente se han usado ampliamente para proteger los sustratos termoplásticos. Normalmente, los sustratos recubiertos se fabrican al imprimir inicialmente el sustrato con una capa de imprimación de acrilato, seguido de la aplicación de una composición de recubrimiento duro de silicona al sustrato imprimado. También se han desarrollado composiciones de recubrimiento duro sin imprimación que permiten a las composiciones de recubrimiento aplicarse directamente en sustratos termoplásticos sin imprimación. Véase por ejemplo la patente de Estados Unidos 5.349.002 de Patel et al.

Si bien los recubrimientos duros de silicona son útiles en mejorar la resistencia a la abrasión y la resistencia climatológica de los termoplásticos, normalmente son rígidos debido a la naturaleza reticulada relativamente alta de la composición de recubrimiento de silicona curado. Por lo tanto, la flexión de las láminas termoplásticas recubiertas con el recubrimiento duro de silicona más allá de cierto punto a menudo conduce a grietas/microgrietas en el recubrimiento duro, lo que hace a este recubrimiento duro de silicona menos deseable para ciertas aplicaciones.

Se han hecho esfuerzos para mejorar la flexibilidad de los recubrimientos duros de silicona ya sea al reducir su densidad de reticulación o al añadir un aditivo polimérico orgánico a las composiciones de recubrimiento duro.

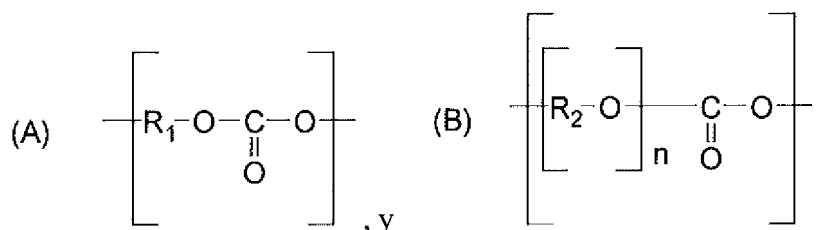
La adición de un aditivo adecuado en la formulación de recubrimiento duro de silicona pareció ser una opción fácil. Pero la identificación de dicho aditivo no es sencilla, dado que dicho aditivo debe satisfacer una serie de criterios diferentes, concretamente, (1) ser polimérico y soluble en los disolventes usados en las formulaciones de recubrimiento duro de silicona, (2) tener la capacidad para convertirse en parte de la red reticulada de los recubrimientos duros de silicona, (3) no afectar a la reacción de reticulación entre los componentes de las composiciones de recubrimiento duro de silicona, y lo más importante, (4) normalmente no afectar a las propiedades de recubrimiento duro de silicona.

Hasta ahora, muchos aditivos divulgados en la materia son menos que satisfactorios ya que la incorporación de estos aditivos a menudo conduce a un comportamiento de resistencia a la abrasión inferior de los recubrimientos duros de silicona.

Por lo tanto, se necesita un nuevo aditivo que sea efectivo para mejorar la flexibilidad de los recubrimientos duros de silicona convencionales mientras que al mismo tiempo, no afecte de manera adversa la resistencia a la abrasión, resistencia climatológica y otras propiedades físicas de los recubrimientos duros de silicona convencionales. La presente invención proporciona una respuesta a esa necesidad.

55 Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a un policarbonato que comprende unidades de repetición A y B respectivamente de las fórmulas:



en la que la relación molar de unidades (A) a unidades (B) está en el intervalo de aproximadamente 9:1 a aproximadamente 1:9, y en la que R₁ es un grupo alicíclico C8 a C12 divalente, R₂ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en etileno y propileno, n es un número entero que varía de 4 a 40. El copolicarbonato puede ser un diol. Opcionalmente, el diol está parcial o totalmente sililado.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un poliuretano obtenido mediante la reacción de un poliisocianato y un diol de copolicarbonato como se ha descrito anteriormente. Opcionalmente, este poliuretano puede estar parcial o totalmente sililado.

En otro aspecto más, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento que contiene un copolicarbonato y sus derivados como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, la composición de recubrimiento también contiene un condensado parcial de un organoalcoxilano, y sílice coloidal, además del copolicarbonato. Ventajosamente, la composición de recubrimiento puede cubrirse directamente sobre un sustrato polimérico sin imprimación.

Aún en otro aspecto, la presente invención se refiere a un sustrato polimérico que tiene un recubrimiento en al menos una superficie del sustrato, en el que el recubrimiento es el producto curado de la composición de recubrimiento de la invención. Los recubrimientos en los sustratos de acuerdo con la invención exhiben una flexibilidad mejorada en comparación con la de los recubrimientos duros convencionales, mientras que al mismo tiempo mantienen la resistencia a la abrasión de los recubrimientos duros de silicona convencionales.

Estos y otros aspectos se harán evidentes después de leer la descripción detallada de la invención.

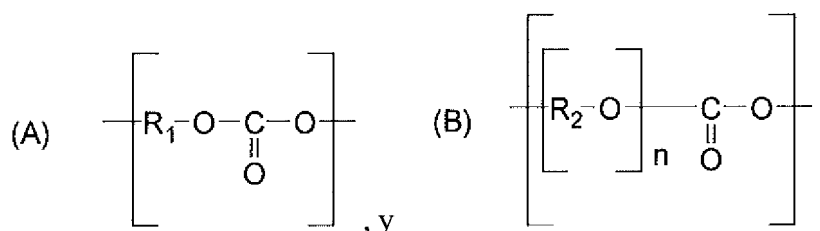
Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un espectro de RMN ¹H del diol de copolicarbonato de CHDM-PPG.

La Fig. 2 es un espectro de RMN ¹H del diol de copolicarbonato de CHDM-PPG sililado.

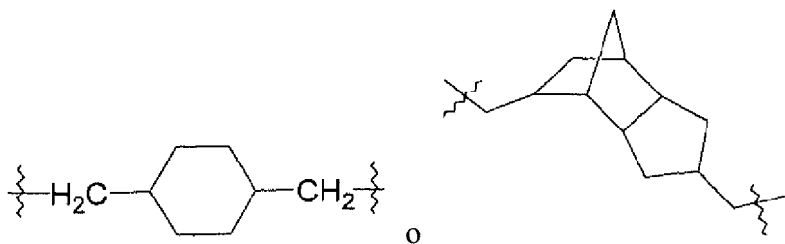
Descripción detallada de las realizaciones preferidas

En una realización de la invención, se proporciona un copolicarbonato que comprende unidades de repetición A y B respectivamente de las fórmulas:



en la que R₁ es un grupo alicíclico C8 a C12 divalente, R₂ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en etileno y propileno, n es un número entero que varía de 4 a 40. En el copolicarbonato, las unidades de repetición (A) y (B) están presentes en una relación molar que varía de 1:9 a 9:1, preferentemente, de 1:3 a 3:1, más preferentemente en una relación de 1:1. El peso molecular del copolicarbonato es de 500 a 10 K, preferentemente, de 1 a 2 K con respecto al poliestireno convencional.

Como se usa en el presente documento, un grupo alicíclico es un grupo o unidad no aromático. Preferentemente un grupo alicíclico es un grupo no aromático carbocíclico o heterocíclico y representa por ejemplo sistemas de anillos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono. Un grupo alicíclico divalente ejemplar adecuado para su uso como R₁ en una unidad de repetición A es

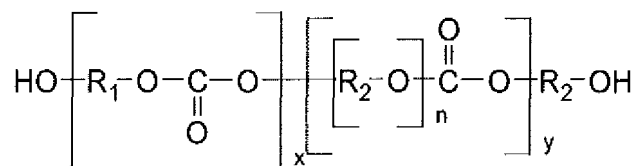


El copolicarbonato de la invención contiene grupos terminales. Cada grupo terminal es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, y un grupo sililo sustituido de la fórmula:



en la que R^1 es un resto hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente, de 1 a 3 átomos de carbono, cada Y es independientemente un miembro seleccionado del grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, y un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente, de 1 a 3 átomos de carbono, y a es un número que tiene un valor de 1 a 3. En una realización preferida, a es 3 e Y es un grupo alcoxi, preferentemente un metoxi o un grupo metoxi.

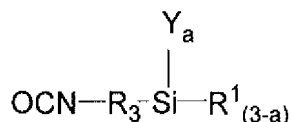
Los copolicarbonatos que tienen grupos hidroxilo en su extremo son dioles y ejemplos representativos de tales dioles de copolicarbonato se representan mediante la fórmula:



en la que R_1 , R_2 y n son como se han definido anteriormente, y en la que x e y se escogen de manera que la relación molar de x : y esté entre de 1:9 a 9:1 y el peso molecular del diol de copolicarbonato es de 500 a 10 K, preferentemente de 1 a 2 K con respecto al poliestireno convencional.

Los dioles de copolicarbonato de la invención se pueden preparar mediante la reacción de condensación de un diol alicíclico y un poliéter con carbonato de etileno como la fuente de carbonato, u otros métodos que son conocidos por los expertos en la materia. Los dioles alicíclicos adecuados incluyen, pero sin limitación, ciclohexanodimetanol (CHDM) y triclododecanodimetanol (TCDDM). Los poliéteres adecuados incluyen polipropilenglicol (PPG) y polietilenglicol (PEG). Preferentemente, el poliéter tiene un peso molecular de 300 a 3000.

Los dioles de copolicarbonato de la invención pueden estar adicionalmente sililados, ya sea total o parcialmente. La sililación de los copolicarbonatos terminados en hidroxilo se puede llevar a cabo haciendo reaccionar el diol de copolicarbonato con un isocianatosilano. Los isocianatosilanos adecuados son los de la fórmula general:



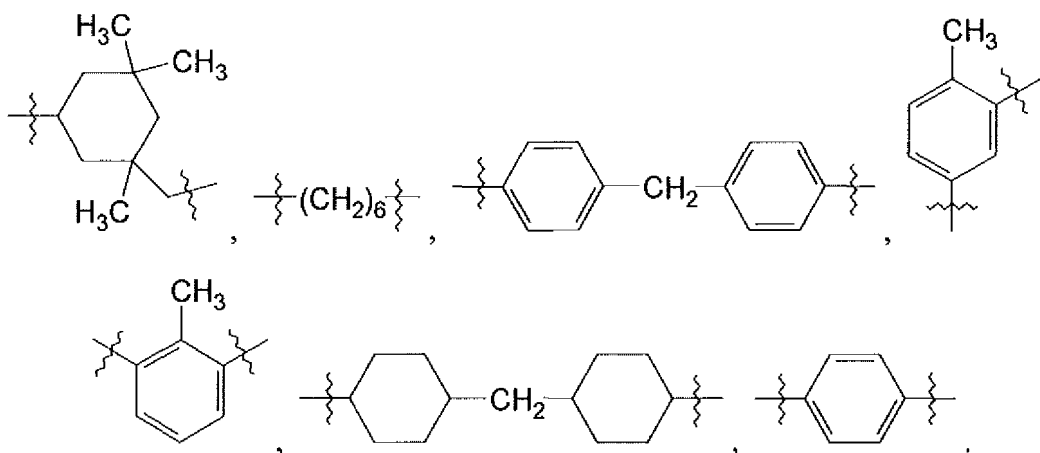
en la que R_3 es un grupo alquileo divalente de 1 a 10, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, R^1 es un resto hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 10, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, cada Y es independientemente un miembro seleccionado del grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, y a es un número que tiene un valor de 1 a 3. En una realización preferida, a es 3 e Y es un grupo alcoxi, preferentemente un grupo metoxi o un etoxi. En una realización, R_3 es un grupo propilo divalente.

Ejemplos de dicho isocianatosilano para su uso en el procedimiento de sililación son α -isocianatometiltrimetoxisilano, β -isocianatoetiltrimetoxisilano, γ -isocianatopropiltrimetoxisilano, α -isocianatometiltriethoxisilano, β -isocianatoetiltriethoxisilano, y γ -isocianatopropiltriethoxisilano

En una realización, la sililación de los copolicarbonatos terminados en hidroxilo en el presente documento puede ser sustancialmente completa, es decir, esencialmente no estarán presentes grupos hidroxilo tras la sililación. En otra realización, la sililación será incompleta, o parcial. En el caso de la sililación incompleta, los niveles de sililación de no más del aproximadamente 95 por ciento molar, y ventajosamente, no más del 90 por ciento molar, del total de los grupos hidroxilo presentes en el copolicarbonato es generalmente adecuada y se puede lograr mediante el ajuste apropiado de las cantidades de isocianatosilano que se hacen reaccionar para un copolicarbonato terminado en hidroxilo dado.

En otra realización, la presente invención proporciona poliuretanos derivados de la reacción de al menos un diol de copolicarbonato de la invención con al menos un poliisocianato.

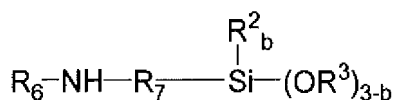
Los isocianatos usados para preparar poliuretanos de la invención son isocianatos orgánicos e incluyen cualquiera de los poliisocianatos orgánicos conocidos y convencionales, especialmente diisocianatos orgánicos. Preferentemente, el poliisocianato es un diisocianato representado mediante la fórmula $\text{OCN-R}_4\text{-NCO}$, en la que R_4 se selecciona de



El prepolímero de poliuretano se puede preparar al mezclar juntos el polímero terminado en hidroxilo y el isocianato orgánico a temperatura y presión ambiente, aunque la velocidad de la reacción se incrementa significativamente si la temperatura de la mezcla de reacción se eleva a una temperatura más alta, por ejemplo, una temperatura entre 60-100 °C y/o en presencia de catalizadores organometálicos tales como catalizadores de estaño (dilaurato de dibutilestano (DLDBT)).

El poliuretano puede estar terminado en hidroxilo o terminado en isocianato. Una relación molar de NCO a OH de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 4,0, dependiendo de la selección del diol de copolicarbonato particular, se usa para proporcionar prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato. Una relación molar de NCO a OH de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,95, y más preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,90, dependiendo del diol de copolicarbonato específico, se usa para proporcionar prepolímeros de poliuretano terminados en grupo hidroxilo. Preferentemente, el poliuretano está terminado en hidroxilo.

La sililación del poliuretano terminado en isocianato descrita en el presente documento se puede realizar haciendo reaccionar el poliuretano con un silano que posee al menos un grupo hidrolizable y al menos una funcionalidad que es reactiva para isocianato, es decir, un grupo que contiene hidrógeno activo, tal como hidroxilo, ácido carboxílico, mercapto, amino primario o amino secundario. Ventajosamente, el silano es un aminosilano primario o secundario de la fórmula general:

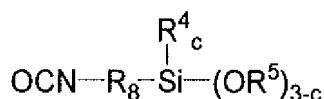


en la que R_6 es un hidrogeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R_7 es un grupo alquilenos divalente de 1 a 10 átomos de carbono, R^2 y R^3 cada uno independientemente es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a 8 átomos de carbono, y b tiene un valor de 0, 1 o 2. Preferentemente, b es 0, R_7 es un grupo alquilenos divalente de 1 a 3 átomos de carbono, R^3 es un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono.

Ejemplos de aminosilanos para su uso en el procedimiento de sililación en el presente documento son 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutildimetoximetilsilano, N-metil-3-amino-2-metilpropiltrimetoxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropiltrimetoxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropildietoximetilsilano, N-etil-3-amino-2-metilpropiltriethoxisilano, N-

etil-3-amino-2-metilpropilmetildimetoxisilano, N-butil-3-amino-2-metilpropiltrimetoxisilano, N-etil-4-amino-3,3-dimetilbutildimetoximetilsilano y N-etil-4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, y similares.

5 La sililación del poliuretano terminado en hidroxilo descrita en el presente documento se puede realizar haciendo reaccionar el poliuretano con un isocianatosilano. Los isocianatosilanos adecuados son los de la fórmula general:



10 en la que R_8 es un grupo alquileo divalente de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, R^4 y R^5 cada uno independientemente es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a 8 átomos de carbono, y c tiene un valor de 0, 1 o 2. Preferentemente, c es cero, R^5 es un grupo alquilo C1-C5, preferentemente C1 a C3, R_8 es un grupo alquileo divalente que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

15 Como en el caso del diol de copolicarbonato sililado descrito anteriormente, la sililación de los prepolímeros de poliuretano terminados en hidroxilo o terminados en isocianato en el presente documento puede ser parcial o sustancialmente completa, es decir, esencialmente no estarán presentes grupos hidroxilo y/o grupos isocianato tras la sililación.

20 En otra realización de la invención, se proporciona una composición de recubrimiento que comprende un copolicarbonato de la invención. Preferentemente, además del copolicarbonato de la invención, la composición de recubrimiento también contiene un organoalcoxisilano y/o un condensado parcial de los mismos, y sílice coloidal.

25 Los copolicarbonatos adecuados para su uso en la composición de recubrimiento de la invención incluyen dioles de copolicarbonato y sus derivados sililados parcial o completamente como se ha descrito anteriormente, los poliuretanos derivados de los dioles de copolicarbonato de la invención, preferentemente poliuretano terminado en hidroxilo, y los derivados sililados parcial o completamente de estos poliuretanos.

30 Los organoalcoxisilanos que se pueden usar en las composiciones de recubrimiento se incluyen en la fórmula $(\text{R}_9)_d\text{Si}(\text{OR}_{10})_{4-d}$, en la que R_9 es un radical hidrocarburo monovalente C1-C6, preferentemente un radical alquilo C1-C4, más preferentemente un metilo o grupo metilo. R_{10} es un R_9 o un radical hidrógeno y d es 0, 1 o 2. Preferentemente, el organoalcoxisilano es metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, o una mezcla de los mismos que puede formar un condensado parcial. Organoalcoxilanos adicionales son por ejemplo, tetraetoxisilano, etiltrietoxisilano, dietildietoxisilano, tetrametoxisilano, y dimetildimetoxisilano.

35 La sílice coloidal se conoce en la técnica y está disponible en el mercado. Las dispersiones incluyen, por ejemplo, aquellas de las marcas comerciales de LUDOX® (DuPont), SNOWTEX® (Nissan Chemical), BINDZIL® (Akzo Nobel) y NALCOAG® 1034A (Nalco Chemical Company).

40 Opcionalmente, la composición de recubrimiento de la invención incluye un catalizador de condensación para reducir el tiempo de curado de la composición de recubrimiento duro. El catalizador de curado no está particularmente limitado. Preferentemente, es un catalizador de curado térmico de carboxilato de tetrabutilamonio de la fórmula: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+[\text{OC}(\text{O})-\text{R}]^-]$, en la que R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo que contienen aproximadamente de 1 a 8 átomos de carbono, y grupos aromáticos que contienen aproximadamente de 6 a 20 átomos de carbono. En realizaciones preferidas, R es un grupo que contiene aproximadamente de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, e isobutilo. Los catalizadores ejemplares son acetato de tetra-n-butilamonio (ATBA), formato de tetra-n-butilamonio, benzoato de tetra-n-butilamonio, 2-etilhexanoato de tetra-n-butilamonio, p-etilbenzoato de tetra-n-butilamonio, y propionato de tetra-n-butilamonio. En términos de eficacia e idoneidad para la presente invención, los catalizadores de condensación preferidos son el acetato de tetra-n-butilamonio y el formato de tetra-n-butilamonio, siendo el más preferido el acetato de tetra-n-butilamonio.

50 La composición de la invención también puede incluir tensioactivos como agentes de igualación. Ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados tales como FLUORAD™ de 3M Company de St. Paul, Minn., y poliéteres de silicona bajo la designación Silwet® y CoatOSil® disponible de Momentive Performance Materials, Inc. de Albany, Nueva York y BYK disponible de BYK Chemie USA de Wallingford, CT.

55 La composición también puede incluir absorbentes de UV tales como benzotriazoles. Los absorbentes de UV preferidos son aquellos capaces de co-condensar con silanos. Tales absorbentes de UV se describen en las patentes de Estados Unidos N°. 4.863.520, 4.374.674, 4.680.232, y 5.391.795. Ejemplos específicos incluyen 4-[gamma-(trimetoxisilil) propoxil]-2-hidroxi benzofenona y 4-[gamma-(trietoxisilil) propoxil]-2-hidroxi benzofenona y 4,6-dibenzoil-2-(3-trietoxisililpropil) resorcinol. Cuando se usan los absorbentes de UV preferidos que son capaces de co-condensar con silanos, es importante que el absorbente de UV co-condense con otras especies reaccionantes al mezclar completamente la composición de recubrimiento antes de aplicarla a un sustrato. Co-condensar el absorbente de UV evita la pérdida de funcionalidad del recubrimiento causada por la lixiviación de los absorbentes

UV libres al medio ambiente durante el mal tiempo.

La composición también puede incluir antioxidantes tales como fenoles impedidos (por ejemplo, IRGANOX® 1010 de Ciba Specialty Chemicals), colorantes (por ejemplo verde de metileno, azul de metileno y similares), cargas y otros aditivos.

Las composiciones de recubrimiento de la invención se pueden preparar mezclando los componentes en cualquier orden. Alternativamente, las composiciones de recubrimiento de la invención se pueden preparar mediante la adición posterior de un componente a una composición de recubrimiento duro térmico de silicona, tal como PHC 587, disponible de Momentive Performance Materials, Inc, de Albany, Nueva York. Cuando se escoge este método de preparación, es importante dar tiempo a los restos silano del copolicarbonato, si están presentes, a co-condensar con la mezcla parcialmente condensada de la composición de recubrimiento duro de silicona. El pH de la mezcla resultante puede ajustarse adicionalmente. También puede ser necesaria una cantidad adecuada de disolvente(s) para ajustar los contenidos de sólidos.

Los disolventes orgánicos adecuados para la composición de recubrimiento de la invención incluyen, pero sin limitación, un alcohol C1 a C4, tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol; glicoles y ésteres de glicol, tales como popilene-glicol-metil éter y mezclas de los mismos.

Opcionalmente, disolventes polares miscibles en agua, tales como alcohol de diacetona, butil cellosolve y similares se pueden incluir en cantidades menores, normalmente no más del 20 % en peso del sistema disolvente.

Después del ajuste con el disolvente, las composiciones de recubrimiento de esta invención preferentemente contienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso de sólidos, más preferentemente, aproximadamente 20 % en peso de la composición total. La parte de sólidos no volátiles de la formulación de recubrimiento es una mezcla de sílice coloidal y el condensado parcial de organoalcoxi silano. En las composiciones de recubrimiento preferidas en el presente documento, el condensado parcial está presente en una cantidad de aproximadamente 40 a aproximadamente 75 % en peso de sólidos totales, estando presente la sílice coloidal en la cantidad de aproximadamente 25 a aproximadamente 60 % en peso basado en el peso total de los sólidos en el co-disolvente alcohol/agua.

Aunque se puede usar un imprimador si se desea, ventajosamente, las composiciones de recubrimiento duro de la invención se pueden cubrir de manera adecuada directamente sobre un sustrato tal como la superficie de plástico o metal sin el requisito de un imprimador basado en el sorprendente descubrimiento de que los copolicarbonatos de la invención se pueden usar como un promotor de adherencia en las composiciones de recubrimiento duro de silicona.

Ejemplo de dichos plásticos incluyen materiales poliméricos orgánicos sintéticos, tales como policarbonatos, polímeros acrílicos, por ejemplo, (poli(metilmacrilato), y similares; poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), poli(treftalato de butileno), y similares; poliamidas, poliimididas, copolímero de estireno-acrilonitrilo, terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, cloruro de polivinilo, polietileno, y similares.

La composición de recubrimiento se puede aplicar sobre el sustrato mediante cualquiera de los métodos bien conocidos tales como pulverización, inmersión, recubrimiento con rodillo y similares. Entonces se puede curar térmicamente para proporcionar un recubrimiento curado, que exhibe flexibilidad mejorada mientras mantiene la resistencia de abrasión comparado con los recubrimientos duros de silicona convencionales.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar, pero de no de manera limitante, el alcance de la presente invención. Todos los porcentajes están en peso basado en el peso total de la composición y todas las temperaturas están en grados Celsius salvo que se indique explícitamente lo contrario.

Ejemplos

Ejemplo 1 Preparación del diol de copolicarbonato de CHDM-PPG

Procedimiento general: se cargaron ciclohexanodimetanol (CHDM), polipropilenglicol (PPG-425) y carbonato de etileno en una relación molar 1: 1: 3 en un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con un agitador, y un conjunto de destilación conectado a una bomba de vacío. Al matraz, se añadió 0,5 % en moles de acetato sódico anhidro. La mezcla de reacción se calentó a una temperatura de 140 °C a presión atmosférica durante 30 minutos. Posteriormente, se aplicó vacío progresivamente (hasta 500 Pa) [5 mbar] para retirar el sub-producto (etilenglicol) mientras se aumentó simultáneamente la temperatura a 210 °C durante un periodo de cinco horas. Después de completarse la reacción, se retiró el residuo de la mezcla de reacción al exponerlo a alto vacío para proporcionar el producto deseado, el diol de copolicarbonato de CHDM-PPG. La caracterización del producto se muestra a continuación:

Muestra	Mn(GPC)	IPD (GPC)	número de OH (RMN ³¹ P) mg KOH/g	Viscosidad (cP)
Diol de copolicarbonato CHDM-PPG425	1846	1,42	100,9	6977

El espectro de RMN ¹H del diol de copolicarbonato de CHDM-PPG se muestra en la Fig. 1.

5 Ejemplo 2 Preparación del diol de copolicarbonato de CHDM-PPG sililado

Procedimiento general: la reacción se puede llevar a cabo sin disolvente. Se cargaron diol de copolicarbonato y 3-isocianatopropiltrimetoxisilano en una relación molar 1:2 en un matraz de fondo redondo. Se añadió a la anterior mezcla, una cantidad catalítica de catalizador de dilaurato de dibutilestaño (10-50 ppm). La mezcla de reacción se calentó a 80-85 °C con agitación. La reacción se monitorizó mediante espectros de FTIR para la desaparición del pico de -NCO. Tras la finalización de la reacción (2-5 horas), la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. En los casos en que las reacciones se llevaron a cabo en un disolvente (tolueno/DMF), el disolvente se retiró de la mezcla de reacción mediante vacío. El RMN ¹H del diol de copolicarbonato de CHDM-PPG sililado se muestra en la Fig. 2.

Ejemplo 3 Preparación de poliuretano del diol de copolicarbonato

Procedimiento general: los prepolímeros de poliuretano terminados en hidroxilo o terminados en NCO se sintetizaron por extensión de la cadena de diol de copolicarbonato terminado en hidroxilo con diisocianato. Dependiendo de la relación de NCO/OH, se fabricaron poliuretanos terminados en hidroxilo o isocianato. La reacción se puede realizar tanto con como sin disolvente. En los casos en los que las reacciones se llevaron a cabo en un disolvente (tolueno/DMF), el disolvente se retiró de la mezcla de reacción a vacío al finalizar la reacción.

Se cargaron diol de copolicarbonato de CHDM-PPG425 e isoforonadiisocianato en una relación molar de 1 a 0,5 en un matraz de fondo redondo de tres bocas. La mezcla de reacción se mezcló completamente y se añadió una cantidad catalítica del catalizador dilaurato de dibutilestaño (10 a 20 ppm). Posteriormente, la mezcla de reacción se agitó y se calentó a 85 o 90 °C y se mantuvo a esa temperatura. El desarrollo de la reacción se monitorizó mediante espectros de FTIR para la desaparición del pico de NCO. Al finalizar la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. El análisis por GPC del producto mostró que el M_n era 4168 y el IPD era 1,67.

Ejemplo 4 Preparación de poliuretano sililado derivado del diol de copolicarbonato de CHDM-PPG

Se cargaron el poliuretano preparado del ejemplo 3 anterior y 3-isocianatopropiltrimetoxi silano en una relación molar de 1:2 en un matraz de fondo redondo. Se añadió a la mezcla de 10 a 20 ppm de dilaurato de dibutilestaño. La reacción se calentó a 80 o 85 °C con agitación. La reacción se monitorizó por espectros de FTIR, para la desaparición del pico de -NCO. Tras la finalización de la reacción después de 2 a 5 horas, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente para producir el producto deseado.

Ejemplo 5 Solubilidad de los copolicarbonatos

Las características de solubilidad de varios homo-policarbonatos y copolicarbonatos se presentan en la Tabla 1 a continuación. Como se muestra en la tabla, los homopolicarbonatos de CHDM y TCDDM son insolubles en los disolventes alcohólicos ensayados. El copolicarbonato de TCDDM-PPG (1:1) es soluble en los disolventes alcohólicos seleccionados. Mientras que el copolicarbonato de CHDM-PPG (3:1) es insoluble en los disolventes alcohólicos ensayados, se ha hallado que el copolicarbonato de CHDM-PPG (1:1) así como el CHDM-PPG (1:3) son solubles en todos los disolventes alcohólicos ensayados. Los resultados del ensayo demuestran la importancia del balance hidrófobo (CH-DM/TCDDM) - hidrófilo (PPG) para lograr la solubilidad deseada en los disolventes alcohólicos.

Tabla 1

Composición	Datos de solubilidad				
	Metanol	Isopropanol	n-butanol	Metanol+n-butanol (1:1)	Isopropanol + n-butanol (1:1)
Policarbonato de CHDM ¹ (comparativo)	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Policarbonato de TCDDM ² (comparativo)	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Copolicarbonato de CHDM-PPG425 ³ (75:25)	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Copolicarbonato de CHDM-PPG425 ³ (50:50)	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

Copolicarbonato de CHDM-PPG425 ³ (25:75)	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Copolicarbonato de TCDDM-PPG425 ⁴ (50:50)	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble
¹ . Homopolímero derivado de CHDM y carbonato de etileno ² . Homopolímero derivado de triclododecanodimetanol (TCDDM) y carbonato de etileno. ³ . El copolímero derivado de CHDM, PPG425 carbonato de etileno con diferente porcentaje molar de CHDM y PPG425. ⁴ . El copolímero derivado de TCDDM, PPG425 y carbonato de etileno en el que la relación molar de TCDDM a PPG425 es 1:1.					

Ejemplo 6 Composición del recubrimiento duro que contiene los copolicarbonatos de la invención

5 Los oligómeros que se describen en la Tabla 2 a continuación se añadieron individualmente a la composición de recubrimiento duro PHC587, disponible de Momentive Performance Materials Inc., que contiene metiltrimetoxisilano, sílice coloidal, hidroxibenzofenona sililada, acetato de tetrabutilamonio, agua, isopropanol, metanol y ácido acético pero sin el promotor de adherencia polioli acrílico para proporcionar las composiciones de recubrimiento duro de la invención. Se observó que estas composiciones de recubrimiento duro de la invención se pueden fabricar con oligómeros de 1 a 10 sin ningún tipo de problemas graves, ya que estos oligómeros eran solubles en las mezclas de disolventes de PHC587. Las composiciones de recubrimiento duro preparadas eran estables durante el almacenamiento en condiciones de laboratorio durante unos pocos meses.

15 Las composiciones de recubrimiento resultantes de la invención se cubrieron uniformemente sobre policarbonatos sin imprimación y se curaron térmicamente bajo un conjunto de condiciones convencionales. Los recubrimientos curados en los sustratos de policarbonato parecían uniformes visualmente, sin ningún defecto en la superficie. Se evaluaron los comportamientos de estos recubrimientos y los resultados se muestran en las Tablas 3-5.

20 Como es evidente a partir de la Tabla 3, los recubrimientos resultantes del oligómero de 1 a 10 que contienen composiciones PHC 587 tienen unos comportamientos de adherencia prolongada similar (datos del ensayo de Kärcher y del ensayo de cinta), de resistencia al rayado (ensayo de lana de acero), y de resistencia a la abrasión (valores Δ de turbidez) comparado con el recubrimiento obtenido de la composición PHC 587 convencional que contiene un promotor de adherencia polioli acrílico. De manera interesante, los valores del % de elongación a rotura observados para los oligómeros de 1 a 10 que contienen recubrimientos duros son en su mayoría más altos que los observados para el recubrimiento PHC 587 convencional, indicando que la adición del promotor de adherencia de acuerdo con la presente invención a una composición de recubrimiento mejora la flexibilidad de los recubrimientos duros resultantes.

30 La Tabla 4 indica que el PHC 587 sin ningún promotor de adherencia (referencia) exhibe un comportamiento pobre en el ensayo de Kärcher. Además, la muestra de referencia falló (F4) en 5 ciclos de ensayo de Kärcher. En comparación, la adición del oligómero-1 a una carga del 7,5 % a la composición de PHC 587 conduce al comportamiento de adherencia (F0 mantenido incluso después de 10 ciclos de ensayo de Kärcher) del recubrimiento curado. Tanto la carga menor (2,5 y 5 %) como la mayor (10 %) de oligómero-1 en el PHC 587 conducen a un comportamiento de adherencia relativamente inferior. La adición de oligómero-3 en el recubrimiento duro de silicona PHC 587 en su mayoría conduce a un buen comportamiento de adherencia, tanto en 5 como en 10 CF de ensayos de Kärcher, independientemente de su nivel de carga a desde 2,5 a 7,5 %.

40 Los datos en la Tabla 5 indican que los recubrimientos duros de la composición que contiene oligómero-1 y 3 son susceptibles a las condiciones climatológicas prolongadas, como se evidencia a partir del índice de amarillamiento relativamente más alto (Y1) y los valores de turbidez, en comparación con lo observado para el recubrimiento duro PHC 587 convencional. El porcentaje de los valores de transmisión, sin embargo, se mantuvieron sin cambios, similar a lo observado para el recubrimiento duro PHC 587 convencional.

Tabla 2

Oligómero	Descripción
1	Diol de copolicarbonato de CHDM-PPG425 del ejemplo 1
2	Oligómero 1 completamente sililado preparado de acuerdo con el ejemplo 2 (se sililaron el 100 % en moles de los grupos hidroxilo en el oligómero 1 con isocianatopropiltrimetoxisilano)
3	Oligómero 1 parcialmente sililado preparado de acuerdo con el ejemplo 2 (se sililaron el 60 % en moles de los grupos hidroxilo en el oligómero 1 con isocianatopropiltrimetoxisilano)
4	Poliuretano del ejemplo 3
5	Poliuretano completamente sililado del ejemplo 4
6	Diol de copolicarbonato de TCDDM-PPG425 preparado de acuerdo con el ejemplo 1 excepto CHDM que se cambió a TCDDM
7	Oligómero 6 completamente sililado preparado de acuerdo con el ejemplo 2 (se sililaron el 100 % en moles de los grupos hidroxilo en el oligómero 6 con isocianatopropiltrimetoxisilano)

ES 2 549 139 T3

8	Oligómero 6 parcialmente sililado preparado de acuerdo con el ejemplo 2 (se sililaron el 60 % en moles de los grupos hidroxilo en el oligómero 6 con isocianatopropiltrimetoxisilano)
9	Poliuretano preparado de acuerdo con el ejemplo 3 excepto que el diol usado era TCDDM-PPG425 (oligómero 6)
10	Poliuretano sililado completamente preparado de acuerdo con el ejemplo 4 excepto que el poliuretano usado era el oligómero 9

Tabla 3

PHC 587 ¹ (% p ⁹ de MTMS ⁸)	Oligómero	Cantidad de Oligómero (% p) ⁹	Ensayo de Kaercher	Δ turbidez ³ 500 ciclos	Elongación a rotura ⁴ (%)	Resistencia a la lana de acero ⁵	Ensayo de cinta (10d) ⁶
Referencia ⁷ (comparativa) 100		0	F4	4,5	1,5	OK	OK
90	1	10	Grietas				
95	1	5	F0	5,1	1,8	OK	OK
90	2	10	F0	6,2	2,1	OK	OK
90	3	10	F0	6,3	2,3	OK	OK
95	4	5	F0	4,5	1,5	OK	OK
90	4	10	F0	2,0	1,8	OK	OK
95	5	5	F0	1,6	1,8	OK	OK
90	5	10	F0	1,6	1,8	OK	OK
95	6	5	F0	1,8	1,8	OK	OK
90	6	10	F0	1,8	1,9	OK	OK
95	7	5	F0	2,3	1,8	OK	OK
90	7	10	F0	2,4	1,8	OK	OK
95	8	5	F0	1,6	1,8	OK	OK
90	8	10	F0	2,4	1,8	OK	OK
95	9	5	F0	2,3	1,8	OK	OK
90	9	10	F0	2,5	1,8	OK	OK
95	10	5	F0	1,8	1,7	OK	OK
90	10	10	F0	2,2	1,7	OK	OK

¹ PHC 587 sin promotor de adherencia

² Medido de acuerdo con DIN 55662:2009

³ Se midió la abrasión Taber de acuerdo con la ASTM D-1044. La resistencia a la abrasión se determinó mediante el cambio de turbidez después de unos ciclos taber predeterminados. Un bajo delta de turbidez indica una buena resistencia a la abrasión.

⁴ Ensayo de flexión en tres puntos para medir la elongación hasta agrietarse (estrés de extensión externa) de acuerdo con DIN EN ISO 178 convencional.

⁵ La resistencia a la lana de acero de la muestra se examinó al usar lana de acero para frotar la muestra. OK significa que se causó ningún rasguño o un rasguño aceptable al rozar la muestra con la lana de acero.

⁶ Adherencia medida de acuerdo con la ASTM D3359.

⁷ PHC 587 convencional que contiene un promotor de adherencia polioli acrílico.

⁸ MTMS se refiere a metil trimetoxi silano

⁹ El porcentaje se basa en el peso total de MTMS y el oligómero.

Tabla 4

PHC 587 ¹ (% p ⁵ de MTMS ⁴)	Oligómero	Cantidad del Oligómero (% p) ⁵	Ensayo de Karcher ² (5 CF)	Ensayo de Karcher ² (10 CF)
Referencia 1 ³ (comparativa) 100		0	F4	-
Referencia 2 ⁴ (comparativa) 100		0	F4	-
97,5	1	2,5	F0	F3
95	1	5	F0	F2
92,5	1	7,5	F0	F0
90	1	10	F5	-
97,5	3	2,5	F0	F0
95	3	5	F0	F0
92,5	3	7,5	F0	F0
90	3	10	F0	F2

ES 2 549 139 T3

- ¹ PHC 587 sin promotor de adherencia
² Medido de acuerdo con DIN 55662:2009, tras 5 y 10 ciclos CF.
³ PHC 587 convencional que contiene un promotor de adherencia poliol acrílico
⁴ PHC 587 sin ningún promotor de adherencia
⁵ MTMS se refiere a metil trimetoxi silano
⁶ El porcentaje se basa en el peso total de MTMS y el oligómero.

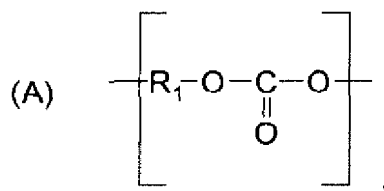
Tabla 5

Tiempo en horas ¹	kj	PHC 587 ⁵ con 2,5 % p de Oligómero 1			PHC 587 ⁵ con 2,5 % p de Oligómero 3			PHC 587 convencional ⁶ (comparativo)		
		y.i. ²	Turbidez ³	Transm ⁴	y.i. ²	Turbidez ³	Transm ⁴	y.i. ²	Turbidez ³	Transm ⁴
0	0	-0,77	0,38	90,2	-1,07	0,38	90,3	0,45	0,2	89,6
550	1490	-1,1	0,36	90,6	-1,36	0,75	90,5	0,14	0,31	90,1
1100	2980	0,03	1,02	90,7	-0,25	0,59	90,9	0,1	0,42	90,2
1650	4470	0,59	1,01	90,5	0,52	1,3	90,5	0,21	0,63	90,3
2200	5960	0,54	0,46	90,5	0,58	0,75	90,8	0,27	0,42	90,3
2750	7450	1,39	0,59	90,8	1,16	0,99	91,1	0,88	0,67	89,9
3300	8940	2,88	1,49	90,9	3,07	2,71	90,3	1,68	0,82	89,9

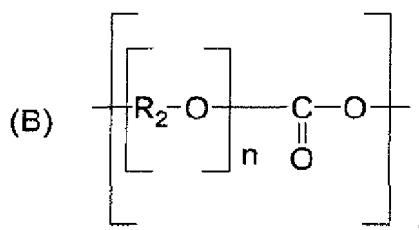
- ¹ ASTM G155 mod (0,75 W/m² @ 340 nm)
² De acuerdo con la ASTM E313
³ De acuerdo con la ASTM D 1003
⁴ De acuerdo con la ASTM D 1003
⁵ PHC 587 sin promotor de adherencia
⁶ PHC 587 con promotor de adherencia poliol acrílico convencional

REIVINDICACIONES

1. Un copolicarbonato que comprende unidades de repetición A y B respectivamente de las fórmulas:



5 y



10 en la que la relación molar de unidades (A) a unidades (B) está en el intervalo de 9:1 a 1:9, y en la que R₁ es un grupo alicíclico C8 a C12 divalente, R₂ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en etileno y propileno, n es un número entero que varía de 4 a 40.

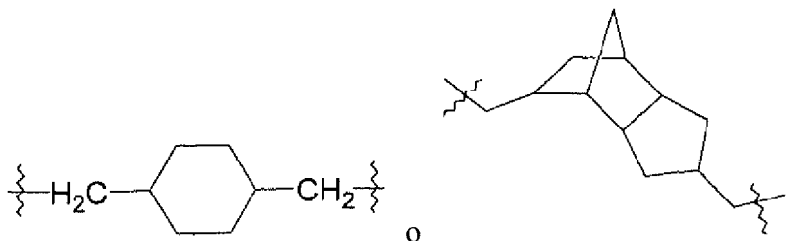
15 2. El copolicarbonato de la reivindicación 1 que comprende grupos terminales, en el que cada grupo terminal es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo y un grupo sililo sustituido de la fórmula



20 en la que R¹ es un resto hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, cada Y es independientemente un miembro seleccionado del grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y a es un número que tiene un valor de 1 a 3.

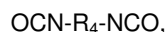
25 3. El copolicarbonato de la reivindicación 2 en el que más del 95 por ciento molar de los grupos terminales son grupos sililo de la Fórmula (I).

4. El copolicarbonato de la reivindicación 1 en el que cada aparición de R₁ es independientemente

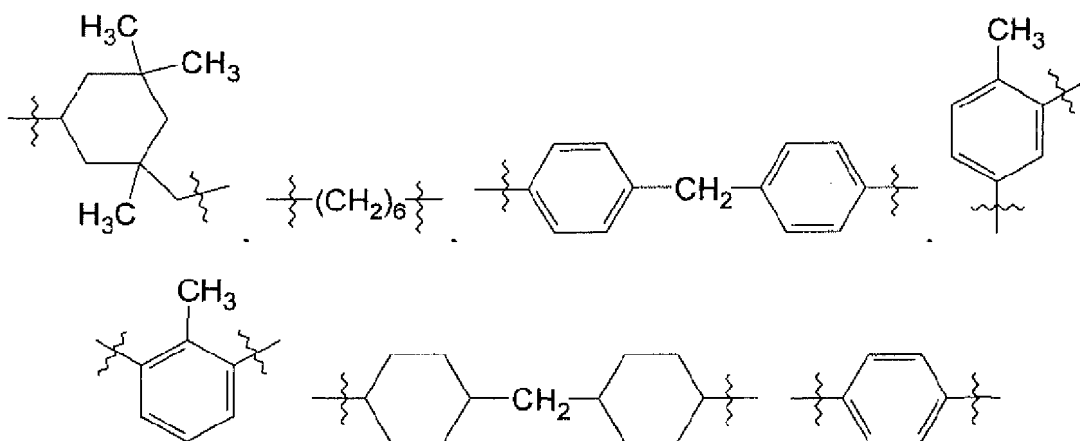


30 5. Un poliuretano obtenido mediante la reacción de un poliisocianato y un copolicarbonato de acuerdo con la reivindicación 3.

35 6. El poliuretano de la reivindicación 5 en el que el poliisocianato es un diisocianato representado por

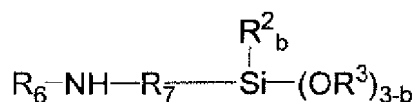


en el que R₄ se selecciona de

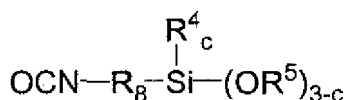


5 7. El poliuretano de la reivindicación 5 en donde el poliuretano está terminado en hidroxilo o terminado en isocianato, o en donde el poliuretano está sililado con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en aminosilano e isocianatosilano.

10 8. El poliuretano de la reivindicación 7 en el que el aminosilano es de la fórmula general:



15 en la que R_6 es hidrogeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R_7 es un grupo alqueno divalente de 1 a 10 átomos de carbono, R^2 y R^3 cada uno independientemente es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a 8 átomos de carbono, y b tiene un valor de 0, 1 o 2; y el isocianatosilano es de la fórmula general:



20 en la que R_8 es un grupo alqueno divalente de 1 a 10 átomos de carbono, R^4 y R^5 cada uno independientemente es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a 8 átomos de carbono, y c tiene un valor de 0, 1 o 2.

25 9. Una composición de recubrimiento que comprende un copolicarbonato de la reivindicación 1.

10. La composición de recubrimiento de la reivindicación 9 adicionalmente comprende: un condensado parcial de un organoalcoxilano; y sílice coloidal, y opcionalmente un agente absorbente de luz UV.

30 11. La composición de recubrimiento de la reivindicación 10 en la que el organoalcoxilano es de la fórmula $(R_9)_dSi(OR_{10})_{4-d}$, en la que R_9 es un radical hidrocarburo monovalente C1-C6, R_{10} es un R_9 o un radical hidrógeno, y d es 0, 1 o 2, y se selecciona preferentemente del grupo que consiste en metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, tetraetoxisilano, etiltrietoxisilano, dietildietoxisilano, tetrametoxisilano, dimetildimetoxisilano, y combinaciones de los mismos.

35 12. Una composición de recubrimiento que comprende un poliuretano de la reivindicación 5.

13. Un sustrato polimérico que tiene un recubrimiento en al menos una superficie del sustrato, en el que el recubrimiento es un producto curado de la composición de recubrimiento de la reivindicación 9 o de la reivindicación 12.

40 14. El sustrato polimérico de la reivindicación 13 en referencia de nuevo a la reivindicación 9 en el que el sustrato comprende policarbonato.

45 15. Un sustrato polimérico como en la reivindicación 13 en el que una capa de imprimación está dispuesta entre el sustrato polimérico y el recubrimiento, o en el que el recubrimiento está dispuesto directamente en la superficie del sustrato polimérico.

Espectro de RMN ^1H del diol de copolicarbonato de CHDM-PPG siliado

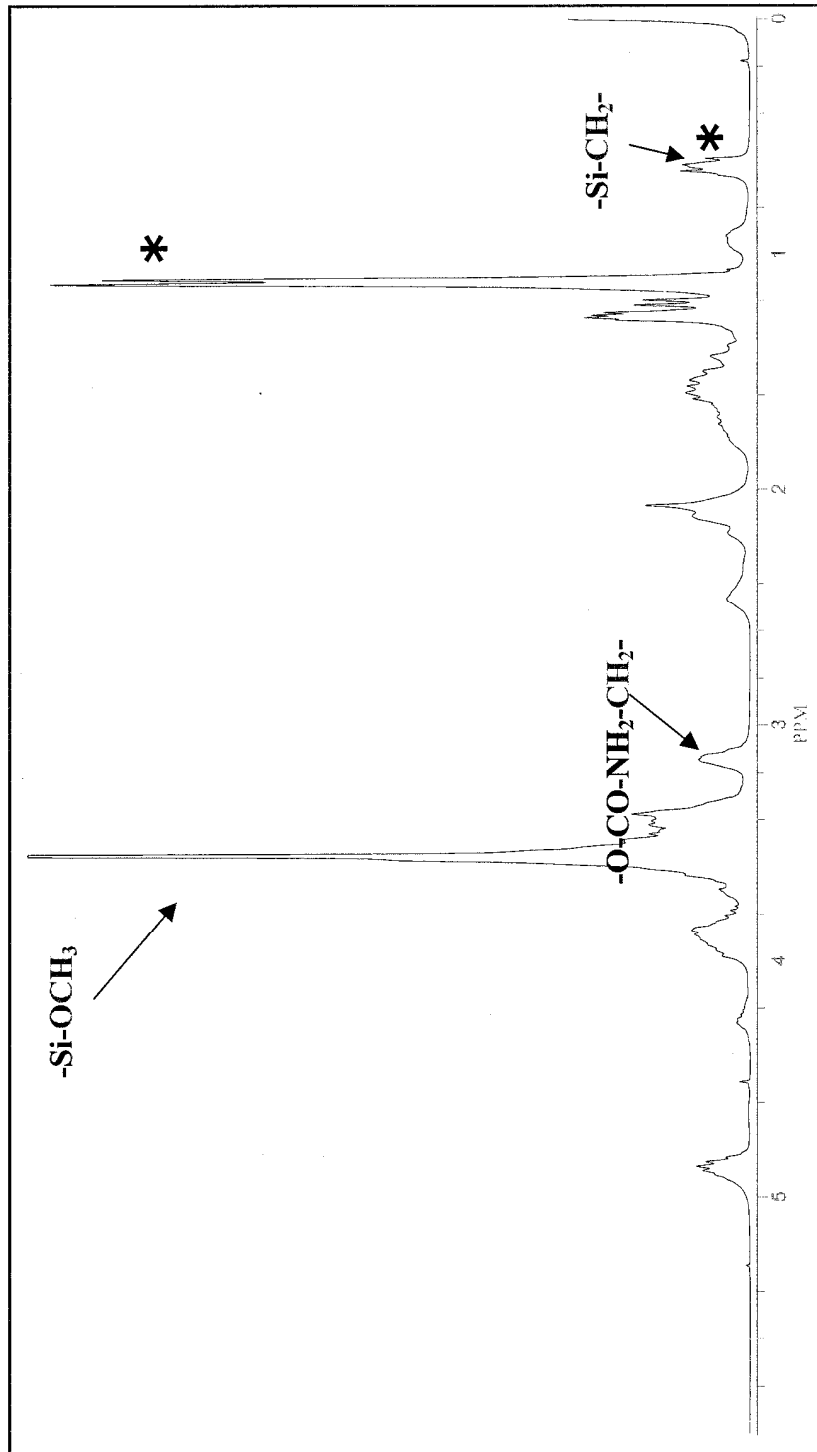


FIGURA I

Espectro de RMN ¹H del diol de copolicarbonato de CHDM-PPG

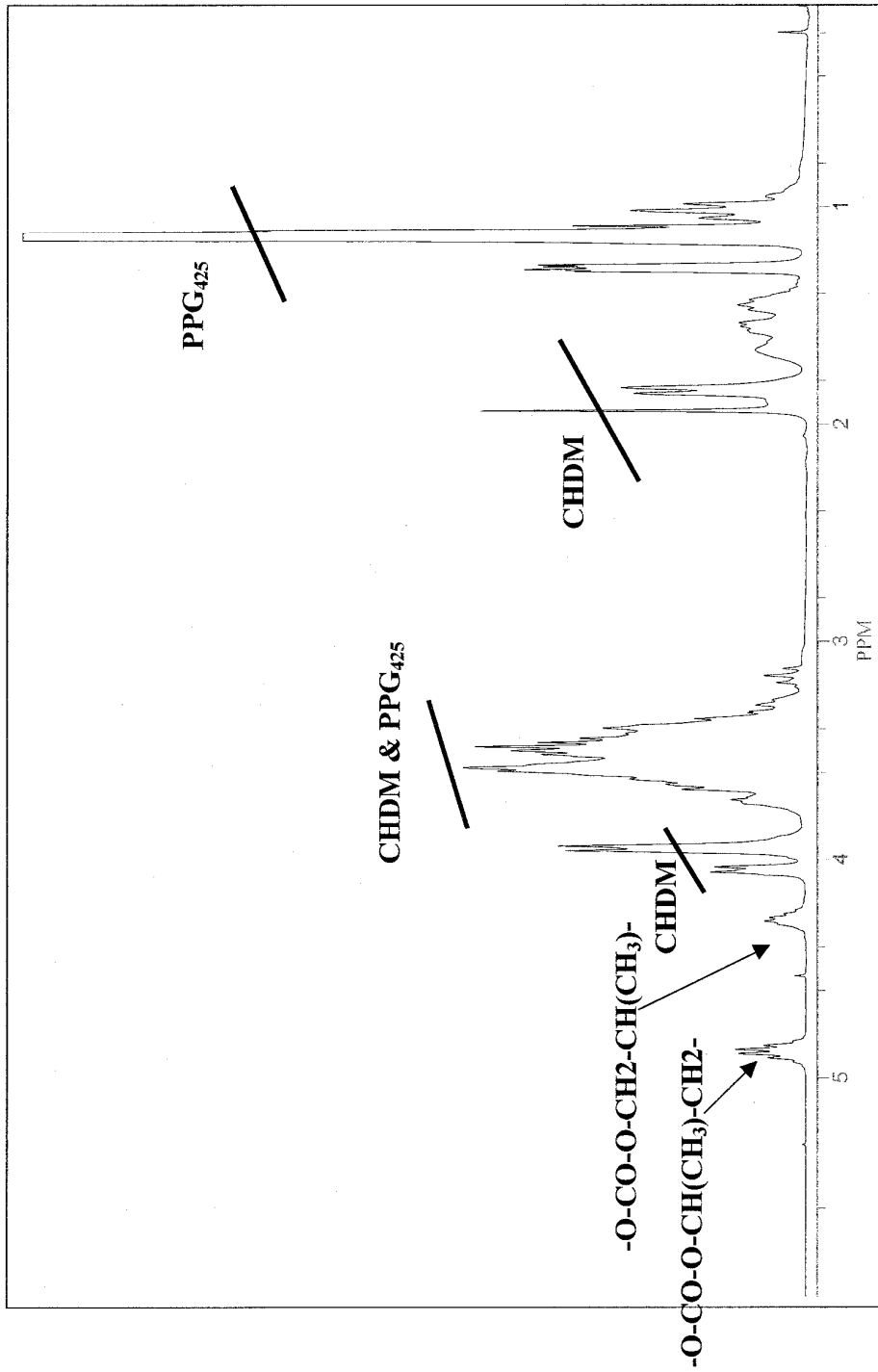


FIGURA 2