

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 591 008**

51 Int. Cl.:

C09D 169/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2012 PCT/US2012/026750**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2012 WO12118741**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2012 E 12716784 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2681285**

54 Título: **Sistemas de recubrimiento resistentes a la intemperie y a la abrasión para sustratos poliméricos**

30 Prioridad:
28.02.2011 US 201113036348

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.11.2016

73 Titular/es:
**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(100.0%)
260 Hudson River Road
Waterford, New York 121888, US**

72 Inventor/es:
**MALLESHA, HONNAIAH;
DHANABALAN, ANANTHARAMAN;
HAYES, ROBERT, F.;
IYER, NARAYANA PADMANABHA y
SCHAEPKENS, MARC**

74 Agente/Representante:
URÍZAR ANASAGASTI, Jesús María

ES 2 591 008 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

Sistemas de recubrimiento resistentes a la intemperie y a la abrasión para sustratos poliméricos

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a sistemas de recubrimiento resistentes a la intemperie y a la abrasión para sustratos poliméricos.

10 Los materiales poliméricos, tales como el policarbonato, son alternativas prometedoras al vidrio para su uso como material estructural en una variedad de aplicaciones, que incluyen aplicaciones de vidrio para automóviles, transporte y arquitectura, en las que hay gran demanda de características de seguridad mejorada, reducción de peso y libertad de diseño. Los sustratos de policarbonato planos, sin embargo, están limitados por su falta de resistencia a la abrasión, a productos químicos, a los rayos UV y a la intemperie y, por tanto, necesitan ser protegidos con recubrimientos ópticamente transparentes que atenúen las limitaciones anteriores en las aplicaciones mencionadas previamente.

15 Para conferir resistencia a la abrasión a los materiales poliméricos, los sustratos de policarbonato se recubren por lo general con un recubrimiento duro de silicona térmicamente curable. La poca resistencia a la intemperie del policarbonato, por otro lado, se trata mediante la adición de materiales absorbentes de UV, orgánicos o inorgánicos, a la capa de recubrimiento duro de silicona. Sin embargo, la incorporación de absorbentes de UV, especialmente los basados en compuestos orgánicos, en la capa de silicona térmicamente curable, lleva con frecuencia a un rendimiento inferior en cuanto a la resistencia a la abrasión.

20 Otro planteamiento para tratar el limitado rendimiento de resistencia a la abrasión asociado al uso de materiales absorbentes de UV orgánicos es el uso de materiales absorbentes de UV inorgánicos, al menos parcialmente, en lugar de materiales absorbentes orgánicos. El beneficio esperado es evitar la adición de una gran cantidad de compuestos orgánicos en el recubrimiento duro de silicona, manteniendo intactas, de este modo, las características de resistencia a la abrasión. Además, dada la fotoestabilidad y la estabilidad oxidativa de los materiales absorbentes de UV inorgánicos en comparación con los absorbentes de UV orgánicos, el uso de materiales absorbentes de UV inorgánicos puede contribuir potencialmente a conseguir una resistencia a la intemperie durante un periodo de tiempo prolongado.

25 No obstante, técnicamente es un reto incorporar materiales absorbentes de UV inorgánicos en forma de dispersión coloidal en una composición de recubrimiento basada en compuestos orgánicos, con o sin la presencia de sílice coloidal en la composición de recubrimiento. Los retos están relacionados con la capacidad para obtener dispersiones de absorbentes de UV inorgánicos estables a largo plazo, la capacidad para inhibir la aglomeración de las partículas coloidales de los absorbentes de UV inorgánicos, y la capacidad para maximizar la carga de absorbentes de UV inorgánicos a fin de mantener las características de resistencia a la abrasión sin influir negativamente en la uniformidad de la película.

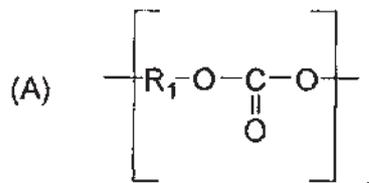
30 Otro planteamiento para tratar la limitada resistencia a la abrasión de un recubrimiento duro de silicona térmicamente curable es depositar un recubrimiento resistente a la abrasión tal como una capa de oxycarburo de silicio hidrogenado sobre sistemas de recubrimiento duro de silicona térmicamente curables disponibles en el mercado mediante técnicas de plasma. Sin embargo, aunque la resistencia a la intemperie en exteriores para tal sistema pudiera ser ligeramente mejor en comparación con los sistemas de recubrimiento disponibles en el mercado, el sistema que contiene la capa de oxycarburo de silicio hidrogenado no es aún capaz de cumplir los requerimientos de durabilidad de 10-15 años que el mercado demanda. Además, tal sistema de recubrimiento es una estructura multicapas relativamente compleja que es difícil de fabricar. Debido a los costes de la materia prima y los costes de procesamiento e integración de las múltiples capas, el sustrato de policarbonato recubierto con un sistema que comprende oxycarburo de silicio hidrogenado puede ser mucho más caro que el vidrio convencional.

35 A fin de tratar la complejidad de fabricación de los sistemas que comprenden oxycarburo de silicio hidrogenado, se han comunicado mejoras, por ejemplo, en la publicación de la solicitud de patente US 20060204746, en la que una capa de película inorgánica resistente a la intemperie se adhiere al sustrato polimérico y una capa de oxycarburo de silicio hidrogenado resistente a la abrasión depositada mediante plasma se deposita directamente sobre la capa de película inorgánica resistente a la intemperie. No obstante, a fin de asegurar la adhesión entre la película resistente a la intemperie y el sustrato, así como entre la película resistente a la intemperie y la capa resistente a la abrasión, se requieren normalmente una o más intercapas promotoras de la adhesión, complicando así este proceso de fabricación también.

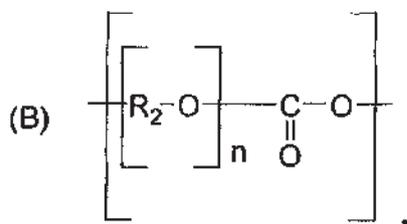
40 Por tanto, continúa existiendo la necesidad de una composición y un método de recubrimiento protector para sustratos poliméricos que sea eficaz para proporcionar una resistencia a la abrasión de tipo AS-2, una resistencia a la intemperie en exteriores a largo plazo en una estructura que sea más sencilla de fabricar que las disponibles actualmente en la técnica hasta donde conocen los presentes inventores. La presente invención proporciona una respuesta a esta necesidad.

Sumario de la invención

De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona una composición de imprimación que comprende (1) un agente absorbente de UV inorgánico; y (2) un polímero seleccionado entre (i) un copolicarbonato que comprende unidades de repetición A y B, y (ii) un poliuretano obtenido mediante reacción de un poliisocianato y un copolicarbonato diol que comprende unidades de repetición A y B, en los que las unidades de repetición A y B están representadas mediante las fórmulas siguientes:



y



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

En la composición de imprimación de la invención, el agente absorbente de UV inorgánico se selecciona entre el grupo que consiste en CeOx, TiOx, ZnOx, ZrOx, y combinaciones de los mismos, en los que X es 1-2.

La composición de imprimación es eficaz en cuanto a contener una cantidad significativa, del orden del 1 al 80 % en peso basado en el peso total de la composición de imprimación, de agentes absorbentes inorgánicos. Es también adecuada para promover la adhesión entre un sustrato y una capa resistente a la abrasión tal como un recubrimiento superior basado en compuestos orgánicos curado mediante calor/UV o una capa de oxycarburo de silicio hidrogenado.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un sustrato polimérico, una capa de imprimación dispuesta sobre al menos una superficie del sustrato, y una capa resistente a la abrasión dispuesta sobre la capa de imprimación, en el que la capa de imprimación está preparada a partir de la composición de imprimación especificada anteriormente. La capa resistente a la abrasión puede ser un recubrimiento superior basado en compuestos orgánicos o un recubrimiento de oxycarburo de silicio hidrogenado.

De acuerdo con otro aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para proporcionar un sustrato polimérico con un sistema de recubrimiento resistente a la intemperie y a la abrasión. El método incluye las etapas de: (i) aplicar la composición de imprimación de la invención sobre un sustrato polimérico; (ii) curar la composición de imprimación para proporcionar una capa de imprimación; (iii) disponer una capa resistente a la abrasión sobre la capa de imprimación para obtener de este modo un sustrato polimérico con un recubrimiento resistente a la intemperie y a la abrasión.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una ilustración esquemática de un artículo recubierto de acuerdo con una realización de la invención. La Fig. 2 es una ilustración esquemática de un artículo recubierto de acuerdo con otra realización de la invención.

La Fig. 3 muestra el análisis MET de la sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 4 ilustra el rendimiento de resistencia a la intemperie esperado de un sustrato recubierto de acuerdo con la invención en comparación con el rendimiento de resistencia a la intemperie de un sustrato recubierto con un recubrimiento duro de silicona que contiene CeO₂ y un sustrato recubierto con un sistema de recubrimiento

AS4000/SHP470.

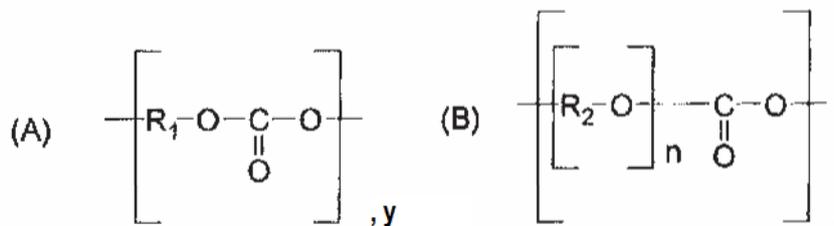
Descripción detallada

5 En una realización de la invención, se proporciona una composición de imprimación adecuada para proporcionar la adhesión de una capa resistente a la abrasión a un sustrato. La capa resistente a la abrasión puede ser un recubrimiento superior basado en compuestos orgánicos curado mediante calor/UV o una capa de oxycarburo de silicio hidrogenado.

10 La composición de imprimación de la invención contiene (1) al menos un agente absorbente inorgánico, y (2) un polímero seleccionado entre (i) un copolicarbonato, y (ii) un poliuretano derivado de un copolicarbonato diol. El polímero actúa como una matriz para contener el agente absorbente inorgánico.

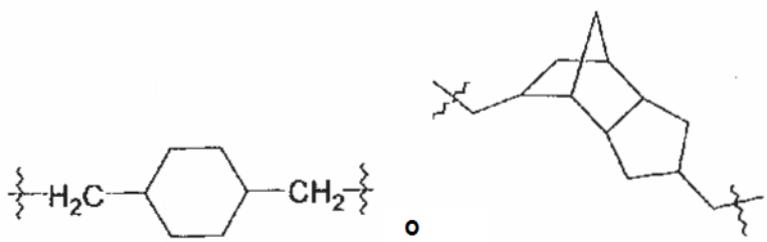
15 El agente absorbente inorgánico no está limitado en particular. Ejemplos adecuados incluyen, si bien no se limitan a los mismos, CeOx, TiOx, ZnOx, ZrOx y una mezcla de estos óxidos metálicos, en los que x es 1-2. En una realización, el agente absorbente inorgánico es CeO₂.

20 El polímero adecuado para la composición de imprimación de la invención puede ser o bien (i) un copolicarbonato que comprende unidades de repetición A y B, o bien (ii) un poliuretano obtenido mediante reacción de un poliisocianato y un copolicarbonato diol que comprende unidades de repetición A y B, en los que las unidades de repetición A y B están representadas mediante las fórmulas siguientes:



25 en las que R₁ es un grupo alicíclico divalente C8 a C12, R₂ es un grupo divalente seleccionado entre el grupo que consiste en etileno y propileno, n es un número entero que varía de 4 a 40. En una realización, las unidades de repetición (A) y (B) están presentes en una relación molar que varía de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1, preferentemente de 1:3 a aproximadamente 3:1, más preferentemente en una relación de aproximadamente 1:1.

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



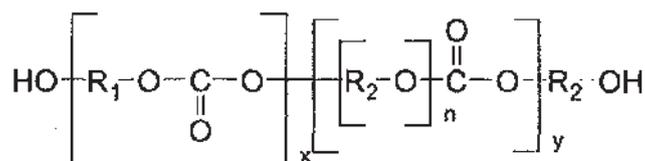
35 En relación con el polímero (i), el peso molecular del copolicarbonato es de aproximadamente 500 a aproximadamente 10000, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 2000 con respecto al poliestireno convencional. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se considera la hipótesis de que la porción alicíclica del copolicarbonato lleva a unas buenas propiedades de formación de la película y la porción de poliéter contribuye a conseguir la solubilidad en agua/alcohol. La naturaleza oligomérica de estos copolicarbonatos (Mn ~ 1 - 2000) favorece también ambos requerimientos de formación de la película y de solubilidad para las composiciones de imprimación.

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



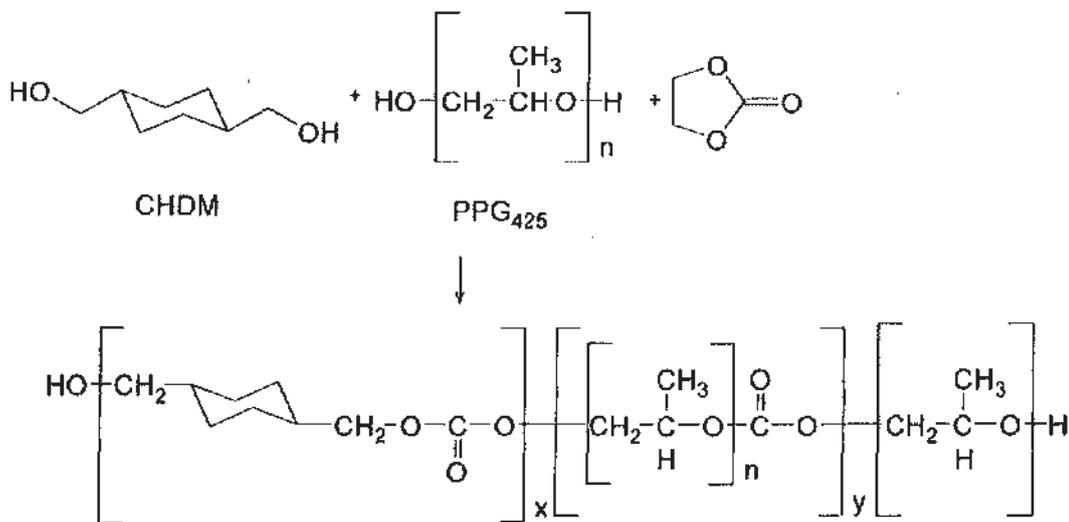
en la que R¹ es un residuo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, cada Y es independientemente un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente 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 preferente, a es 3 e Y es un grupo alcoxi, preferentemente un grupo metoxi o etoxi.

El copolicarbonato que tiene grupos hidroxilo en sus terminales es un diol y ejemplos representativos de tales copolicarbonato dioles están representados por la fórmula:



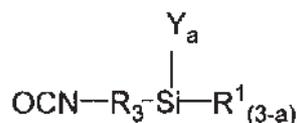
en la que R₁, R₂ y n son como de han definido anteriormente, y en la que x e y se seleccionan de tal modo que la relación molar de x:y es de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1 y el peso molecular del copolicarbonato diol es de aproximadamente 500 a aproximadamente 10000, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 2000 con respecto al poliestireno convencional.

Los copolicarbonato dioles de la invención se pueden preparar mediante la reacción de condensación de un diol alicíclico y un poliéter con carbonato de etileno como fuente de carbonato, u otros métodos que son conocidos por los expertos en la materia. Dioles alicíclicos adecuados incluyen, si bien no se limitan a los mismos, ciclohexanodimetanol (CHDM) y triclododecanodimetanol (TCDDM). Poliéteres adecuados incluyen polipropilenglicol (PPG) y polietilenglicol (PEG). Preferentemente, el poliéter tiene un peso molecular de aproximadamente 300 a aproximadamente 3000. Un ejemplo de esquema de reacción que ilustra la síntesis de copolicarbonato con CHDM y PPG₄₂₅ se presenta a continuación:



Esquema I

Los copolicarbonato dioles de la invención se pueden sililar adicionalmente, bien parcial o bien totalmente. La sililación de los copolicarbonatos terminados en hidroxilo se puede conseguir mediante reacción del copolicarbonato diol con un isocianatosilano. Isocianatosilanos adecuados son aquellos de fórmula general:



en la que R₃ es un grupo alquileo divalente con de 1 a 10, preferentemente de 1 a 3, átomos de carbono, R¹ es un residuo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 10, preferentemente de 1 a 3, átomos de carbono, cada Y es

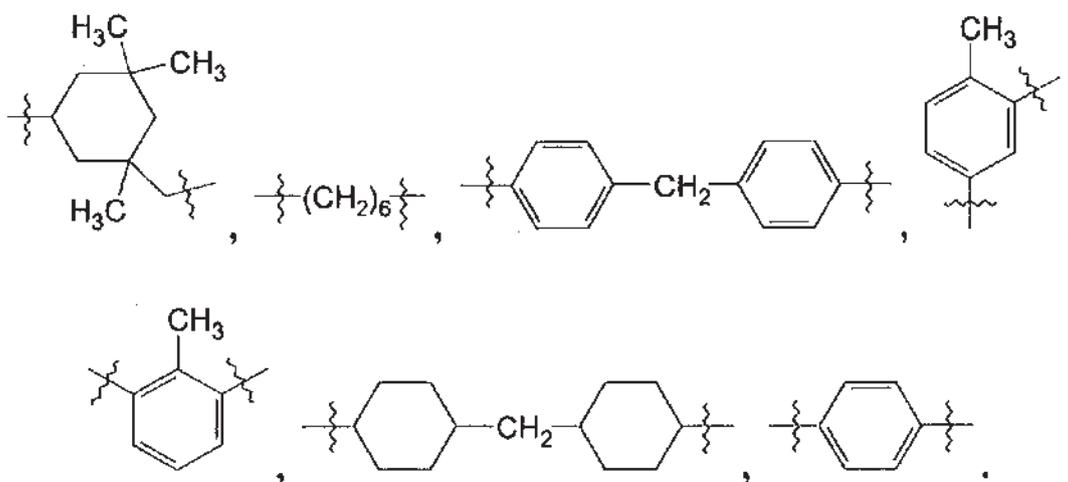
independientemente un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10, preferentemente de 1 a 3, átomos de carbono, y un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10, preferentemente de 1 a 3, átomos de carbono, y a es un número que tiene un valor de 1 a 3. En una realización preferente, a es 3 e Y es un grupo alcoxi, preferentemente un grupo metoxi o etoxi. En una realización, R₃ es un grupo propilo divalente.

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

En una realización, la sililación de los copolicarbonatos terminados en hidroxilo del presente documento puede ser sustancialmente completa, es decir, no habrá presente esencialmente ningún grupo hidroxilo tras la sililación. En otra realización, la sililación será incompleta, o parcial. En el caso de una sililación incompleta, unos niveles de sililación de no más de aproximadamente un 95 por ciento molar y, ventajosamente, no más de un 90 por ciento molar, de los grupos hidroxilos totales presentes en el copolicarbonato serán generalmente adecuados y se pueden lograr mediante el ajuste adecuado de las cantidades de isocianatosilano que se van a hacer reaccionar para un copolicarbonato terminado en hidroxilo dado.

En relación con el polímero (ii), los poliuretanos adecuados para su uso en la composición de imprimación de la invención se derivan de la reacción de al menos un copolicarbonato diol, tal y como se ha especificado previamente en el contexto de una realización del polímero (i), con al menos un poliisocianato.

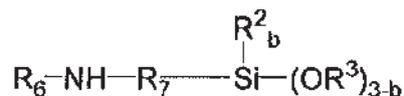
Los isocianatos usados para preparar los poliuretanos de la invención son isocianatos orgánicos e incluyen cualquiera de los poliisocianatos orgánicos convencionales conocidos, especialmente diisocianatos orgánicos. Preferentemente, el poliisocianato es un diisocianato representado por la fórmula OCN-R₄-NCO, en la que R₄ se selecciona entre



El poliuretano adecuado para su uso en la composición de imprimación de la invención se puede preparar mezclando el polímero terminado en hidroxilo y el isocianato orgánico conjuntamente a presión y temperatura ambiente, aunque la velocidad de la reacción aumenta significativamente si la temperatura de la mezcla de reacción se eleva a una temperatura mayor, por ejemplo, una temperatura entre 60 y 100 °C y/o en presencia de un catalizador órgano metálico tal como un catalizador basado en estaño (dilaurato de dibutilestaño (DBTDL)).

El poliuretano puede ser terminado en hidroxilo o terminado en isocianato. Se usa una relación molar del NCO con respecto al OH de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 4,0, dependiendo de la selección del copolicarbonato diol particular, a fin de proporcionar prepolímeros poliuretano terminados en isocianato. Se usa una relación molar del NCO con respecto al OH de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,95 y, más preferentemente, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,9, dependiendo del copolicarbonato diol específico, a fin de proporcionar prepolímeros poliuretano terminados en un grupo hidroxilo. Preferentemente, el poliuretano está terminado en hidroxilo.

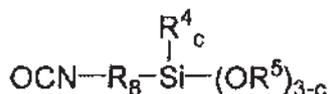
La sililación del poliuretano terminado en isocianato descrito en el presente documento se puede conseguir mediante la reacción del poliuretano con un silano que posee al menos un grupo hidrolizable y al menos una funcionalidad que es reactiva para el isocianato, es decir, un grupo que contiene hidrógeno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



5 en la que R_6 es hidrógeno o un grupo alquilo con de 1 a 10 átomos de carbono, R_7 es un grupo alquileo divalente con de 1 a 10 átomos de carbono, R^2 y R^3 son independientemente un grupo alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo con 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 alquileo divalente con de 1 a 3 átomos de carbono, R^3 es un grupo alquilo con de 1 a 3 átomos de carbono.

10 Ejemplos de aminosilanos para su uso en el procedimiento de sililación del presente documento son 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrióxosilano, 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-metilpropiltrióxosilano, 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.

15 La sililación del poliuretano terminado en hidroxilo descrito en el presente documento se puede conseguir mediante la reacción del poliuretano con un isocianatosilano. Isocianatosilanos adecuados son aquellos de fórmula general:



20 en la que R_8 es un grupo alquileo divalente con de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5, átomos de carbono, R^4 y R^5 son independientemente un grupo alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo con 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 un grupo alquilo C1 a C3, R_8 es un grupo alquileo divalente con de 1 a 3 átomos de carbono.

25 Como en el caso del copolicarbonato diol sililado descrito anteriormente, la sililación de los prepolímeros poliuretano terminados en hidroxilo o terminados en isocianato del presente documento puede ser sustancialmente completa, es decir, no habrá presente esencialmente ningún grupo hidroxilo y/o isocianato tras la sililación.

30 Normalmente, además del agente absorbente de UV inorgánico y el polímero copolicarbonato o el polímero poliuretano descritos anteriormente, la composición de imprimación de la invención incluye un disolvente. El disolvente no está limitado en particular. Ejemplos de disolventes incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, terc-butanol, metoxipropanol, etilenglicol, dietilenglicol butil éter, o combinaciones de los mismos. Otros disolventes orgánicos miscibles con agua tales como acetona, metil etil cetona, etilenglicol monopropil éter, y 2-butoxi metanol, también se pueden usar. Normalmente, estos disolventes se usan en combinación con agua. En una realización, el disolvente usado es diacetona alcohol.

40 La composición de imprimación de la invención puede incluir también otros aditivos tales como estabilizadores frente a la luz de aminas con impedimento estérico, antioxidantes, colorantes, modificadores del flujo, y agentes de nivelación. Copolímeros de poliéter-polisiloxano tales como BYK®-331 fabricado por BYK®-Chemie se añaden normalmente como modificador del flujo/agente de nivelación.

45 La composición de imprimación de la presente invención se pueden preparar mezclando simplemente el agente absorbente de UV inorgánico y el copolímero policarbonato (i) o el polímero poliuretano (ii) y los ingredientes opcionales en un disolvente. El orden de mezclado de los componentes no es crítico. El mezclado se puede lograr mediante cualquier medio conocido por el experto en la materia, por ejemplo, molido, mezclado, agitación, y similares. Las composiciones de imprimación con cargas variables de agentes absorbentes de UV inorgánicos tales como el CeO_2 , se ha descubierto que son estables durante varios meses o más de 1 año.

50 Las composiciones de imprimación de la invención se pueden depositar adecuadamente sobre un sustrato polimérico tal como una superficie de plástico. Ejemplos de tales plásticos incluyen materiales poliméricos orgánicos sintéticos tales como polímeros acrílicos, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo) y similares; poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), y similares; poliamidas, poliimidias, copolímero de acrilonitrilo-estireno, terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, cloruro de polivinilo, polietileno, y similares, policarbonatos, y copolicarbonatos tales como EXL, policarbonatos de alta temperatura.

55 El sustrato preferido está formado por policarbonato o una resina acrílica. Los policarbonatos son materiales especialmente preferentes para sustratos transparentes debido a sus excelentes propiedades físicas, mecánicas y

químicas. En general, la elección del sustrato se determina finalmente por el uso final contemplado.

Una vez que la composición de imprimación de la invención se ha aplicado sobre un sustrato mediante recubrimiento por flujo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación o cualquier otro método conocido por el experto en la materia, se deja secar para eliminar cualquier disolvente, por ejemplo, mediante evaporación, dejando de este modo un recubrimiento seco. La composición de imprimación se puede curar posteriormente para proporcionar una capa de imprimación.

Mediante un conjunto de experimentaciones planeadas, se ha observado que se puede preparar la capa de imprimación con agentes absorbentes inorgánicos tales como nanopartículas de óxido metálico (específicamente CeO_2) con una carga del 1-80 % en peso de la película seca. Se cree que se puede preparar también con otras nanopartículas de óxido metálico con una carga del 1 -80 % en peso de la película seca.

La capa de imprimación formada a partir de la composición de imprimación de la invención es eficaz en cuanto a proporcionar la adhesión de una capa resistente a la abrasión a un sustrato, y se puede usar como parte de un artículo recubierto de la invención. Por tanto, de acuerdo con otra realización de la invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un sustrato polimérico, una capa de imprimación dispuesta sobre al menos una superficie de dicho sustrato, y una capa resistente a la abrasión dispuesta sobre dicha capa de imprimación, en el que dicha capa de imprimación está preparada a partir de cualquier composición de imprimación de la invención descrita en el presente documento.

Las Figuras 1 y 2 representan ejemplos ilustrativos, no limitantes de artículos recubiertos de acuerdo con diferentes realizaciones de la invención. Con respecto a la Fig. 1, el artículo recubierto 1 incluye un sustrato 2, una capa de imprimación 3 dispuesta sobre una superficie del sustrato 2, y un recubrimiento superior basado en compuestos orgánicos 4 dispuesto sobre la capa de imprimación 3.

El recubrimiento superior se forma aplicando en primer lugar una composición de recubrimiento sobre la capa de imprimación, seguido del curado de la composición. La composición del recubrimiento superior no está limitada en particular. Los recubrimientos duros de silicona compuestos por dispersiones de una resina de siloxanol / sílice coloidal son un ejemplo de una composición de recubrimiento que se puede usar como recubrimiento superior. El recubrimiento superior puede contener adicionalmente agentes absorbentes de UV orgánicos si se desea, pero la carga puede ser menor que la de aquellos que no tienen agente absorbente inorgánico bien en la capa de imprimación o bien en la capa de recubrimiento duro. Por tanto, la integridad frente a la abrasión se mantiene y en algunos casos se mejora limitando la cantidad de agente absorbente de UV orgánico, mientras que, al mismo tiempo, se mejora la resistencia a la intemperie.

Las dispersiones de resina de siloxanol / sílice coloidal son conocidas en la técnica. En general, estas composiciones tiene una dispersión de sílice coloidal en una solución de alcohol alifático/agua del condensado parcial de un alquiltrialcoxisilano, que puede ser un metiltrimetoxisilano. Las dispersiones de sílice coloidal acuosas tienen por lo general un tamaño de partícula en el intervalo de 5 a 150 nanómetros de diámetro. Las dispersiones de sílice coloidal se preparan mediante métodos bien conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado. Dependiendo del porcentaje de sólidos deseado en la composición de recubrimiento final, se puede añadir alcohol, agua o un disolvente miscible con agua adicional. Generalmente, el sistema disolvente debería contener de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 75 por ciento en peso de alcohol para asegurar la solubilidad del siloxanol formado mediante condensación del silanol. Si se desea, se puede añadir una cantidad menor de un disolvente polar miscible con agua adicional tal como acetona, butil Cellosolve y similares, al sistema disolvente de agua/alcohol. La composición se deja envejecer durante un corto periodo de tiempo para asegurar la formación del condensado parcial de silanol, es decir, el siloxanol. Ejemplos de disolvente acuoso/orgánico que lleva dispersiones de resina de siloxanol / sílice coloidal se pueden encontrar en la patente de Estados Unidos n.º 3.986.997 de Clark que describe dispersiones ácidas de sílice coloidal y silsesquioxano hidroxilado en un medio de alcohol-agua con un pH de aproximadamente 3-6. Asimismo, la patente de Estados Unidos n.º 4.177.315 de Ubersax describe una composición de recubrimiento que comprende de aproximadamente un 5 a un 50 por ciento en peso de sólidos que comprenden de aproximadamente un 10 a un 70 por ciento en peso de sílice y de aproximadamente un 90 a un 30 por ciento en peso de un silanol orgánico parcialmente polimerizado de fórmula general $\text{RSi}(\text{OH})_3$, en el que R se selecciona entre metilo y hasta aproximadamente un 40 % de un radical seleccionado entre el grupo que consiste en vinilo, fenilo, gamma-glicidoxipropilo y gamma-metacriloxipropilo, y de aproximadamente un 95 a un 50 por ciento en peso de disolvente, comprendiendo el disolvente aproximadamente de un 10 a un 90 por ciento en peso de agua y aproximadamente de un 90 a un 10 por ciento en peso de un alcohol alifático inferior, teniendo la composición de recubrimiento un pH superior a aproximadamente 6,2 e inferior a aproximadamente a 6,5. La patente de Estados Unidos n.º 4.476.281 de Vaughn describe una composición de recubrimiento duro que tiene un pH de 7,1-7,8. En otro ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.239.798 de Olson et al. divulga un recubrimiento superior de organopolisiloxano termoestable relleno con sílice, que es el producto de condensación de un silanol de fórmula $\text{RSi}(\text{OH})_3$, en la que R se selecciona entre el grupo que consiste en radicales alquilo con de 1 a 3 átomos de carbono, el radical vinilo, el radical 3,3,3-trifluoropropilo, el radical gamma-glicidoxipropilo, y el radical gamma-metacriloxipropilo, siendo al menos un 70 por ciento en peso del silanol $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$. El contenido de las patentes anteriores se incorpora como referencia en el presente documento.

Las dispersiones de resina de siloxanol / sílice coloidal descritas anteriormente en el presente documento pueden contener condensados parciales tanto de organotrialcóxidos silanos como de diorganodialcoxilanos; y se pueden preparar con disolventes orgánicos adecuados tales como, por ejemplo, un alcohol con de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol; glicoles y glicol éteres, tales como propilenglicol metil éter y similares, y mezclas de los mismos.

Los absorbentes de UV se pueden emplear a niveles de aproximadamente un 2 a aproximadamente un 20 por ciento en peso de la composición total. Absorbentes de UV adecuados son aquellos que correaccionan con el hidrolizado parcial y es menos probable que se volatilicen durante el curado térmico. Absorbentes de UV ilustrativos incluyen la 4-[gamma-(trimetoxisilil)propoxi]-2-hidroxibenzofenona, 4-[gamma-(triethoxisilil)propoxi]-2-hidroxibenzofenona, 2-[(triethoxisilil)propil]dibencilresorcinol, hidroxibenzofenona y benzotriazol que sirve al igual que la triazina, cianoacrilatos y benzilideno malonatos o mezclas de los mismos.

Otros aditivos, tales como estabilizadores frente a la luz de aminas con impedimento estérico, antioxidantes, colorantes, modificadores del flujo, y agentes de nivelación o lubricantes de superficie, se pueden usar. Otros óxidos metálicos coloidales pueden estar presentes a una concentración de hasta un 10 % en peso del disolvente acuoso/orgánico que lleva dispersiones de resina de siloxanol / sílice coloidal y que pueden incluir óxidos metálicos tales como óxido de antimonio, óxido de cerio, óxido de aluminio, óxido de zinc, y dióxido de titanio.

Los productos de recubrimiento comerciales AS4000®, AS4700®, SHC2050® (Momentive Performance Materials), SILVUE® 121, SILVUE® 339, SILVUE® MP100 (SDC Technologies), y HI-GARD® 1080 (PPG) son todos ejemplos de recubrimientos basados en dispersiones de resina de siloxanol / sílice coloidal.

Con referencia a la Fig. 2, el artículo recubierto 5 incluye un sustrato 6, una capa de imprimación 7 depositada sobre una superficie del sustrato 6, y una capa de oxycarburo de silicio hidrogenado 8 depositada sobre la capa de imprimación 7.

La capa de oxycarburo de silicio hidrogenado se puede depositar sobre la capa de imprimación mediante técnicas de deposición física en fase de vapor o deposición por plasma. Ejemplos de técnicas incluyen, si bien no se limitan a las mismas, la deposición química en fase de vapor mejorada con plasma, el plasma térmico con expansión, el plasma de microondas, el plasma de acoplamiento inductivo, y la deposición química en fase de vapor con plasma de alta densidad. La capa de oxycarburo de silicio hidrogenado se puede depositar también sobre la capa de imprimación mediante uno de los siguientes: pulverización iónica, ablación láser, deposición por arco catódico, y evaporación por haz de electrones.

Si se desea, se puede depositar un recubrimiento superior basado en compuestos orgánicos sobre la capa de oxycarburo de silicio hidrogenado para proporcionar al sustrato polimérico una resistencia a la abrasión y a la intemperie adicional.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos y no se deben interpretar como limitantes de la invención tal y como se divulga y se reivindica en el presente documento. Todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas son en grados Celsius, a menos que se indique explícitamente lo contrario. Todas las solicitudes de patente, patentes y otras publicaciones citadas en el presente documento se incorporan como referencia en su totalidad.

Ejemplos

Ejemplo 1. Composiciones de imprimación a base de CHDM-PPG coPC-CeO₂

Parte A. Preparación de CHDM-PPG coPC

Procedimiento general: Se cargaron ciclohexanodimetanol (CHDM), polipropilenglicol (PPG-425) y carbonato de etileno en una relación molar de 1:1:3 en un matraz de fondo redondo y tres bocas equipado con un agitador, y un equipo de destilación conectado a una bomba de vacío. Al matraz se añadió un 0,5 % molar de acetato sódico anhidro. La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 140 °C a presión atmosférica durante 30 minutos. Posteriormente, se aplicó vacío progresivamente (hasta 500 Pa) para eliminar el sub-producto (etilenglicol) mientras se elevaba simultáneamente la temperatura hasta 210 °C durante un periodo de cinco horas. Una vez completada la reacción, el residuo se eliminó de la mezcla de reacción mediante exposición a alto vacío para proporcionar el producto deseado, CHDM-PPG copolicarbonato diol.

Parte B. Preparación de composiciones de imprimación que contienen CHDM-PPG coPC y CeO₂

Procedimiento general: Se agitó una mezcla de CHDM-PPG coPC y diacetona alcohol en un matraz de fondo redondo a temperatura ambiente durante 5 minutos. Posteriormente se añadió 1-metoxi-2-propanol mientras se agitaba a temperatura ambiente. A la solución anterior se añadió lentamente óxido de cerio acuoso (20 % en peso) durante un periodo de 5 minutos a temperatura ambiente. La agitación se continuó durante 30 minutos a la misma

ES 2 591 008 T3

temperatura. Finalmente, a la mezcla anterior se añadió BYK®-331 y se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se obtuvo una composición de imprimación en forma de un líquido amarillo transparente (pH 4-4,4).

- 5 De acuerdo con el procedimiento general, se prepararon las composiciones de imprimación 1-4 con cargas variables de CHDM-PPg coPC y óxido de cerio, y se muestran en las Tablas 1-4. Se encontró que estas composiciones eran adecuadas para su uso como imprimación, ya que se obtenía una capa visualmente uniforme cuando se aplicaban sobre el sustrato de policarbonato y se secaban. Se observaron resultados similares cuando se seleccionó CHDM-PPG coPC con Mn ~ 2000.

Tabla 1 Composición de imprimación 1

Componente	Cantidad en g	% en peso	No volátiles	% en peso de la película seca
CHDM-PPG (Mn ~ 1200)	1	1,6667	1,6667	33,3297
Diacetona alcohol (DA)	24,5	40,8329		
1-metoxi-2-propanol (MP)	24,5	40,8329		
20 % en peso de CeO ₂ acuoso - 10 g				
Contenido de CeO ₂	2	3,3333	3,333	66,6513
Contenido de agua	8	13,3332		
BYK®-331	0,0006	0,00095	0,00095	0,019
	60,001	100	5,00065	100

10

Tabla 2 Composición de imprimación 2

Componente	Cantidad en g	% en peso	No volátiles	% en peso de la película seca
CHDM-PPG (Mn ~ 1200)	1	1,8517	1,8517	55,4385
Diacetona alcohol (DA)	24,5	45,37		
1-metoxi-2-propanol (MP)	24,5	45,37		
20 % en peso de CeO ₂ acuoso - 10 g				
Contenido de CeO ₂	0,8	1,4814	1,4814	44,352
Contenido de agua	3,2	5,9255		
BYK®-331	0,004	0,007	0,007	0,21
	54,004	100,01	3,3401	100,001

Tabla 3 Composición de imprimación 3

Componente	Cantidad en g	% en peso	No volátiles	% en peso de la película seca
CHDM-PPG (Mn ~ 1200)	2	3,704	3,704	71,3337
Diacetona alcohol (DA)	24	44,444		
1-metoxi-2-propanol (MP)	24	44,444		
20 % en peso de CeO ₂ acuoso - 10 g				
Contenido de CeO ₂	0,8	1,4815	1,4815	28,5315
Contenido de agua	3,2	5,9259		
BYK®-331	0,004	0,0074	0,007	0,1348
	54	100,07	5,1925	100

15

Tabla 4 Composición de imprimación 4

Componente	Cantidad en g	% en peso	No volátiles	% en peso de la película seca
CHDM-PPG (Mn ~ 1200)	2	3,3333	3,3333	49,9951
Diacetona alcohol (DA)	24	39,9996		
1-metoxi-2-propanol (MP)	24	39,9996		
20 % en peso de CeO ₂ acuoso - 10 g				
Contenido de CeO ₂	2	3,3333	3,333	49,9991
Contenido de agua	8	13,3332		
BYK®-331	0,00057	0,00095	0,00095	0,01425
	60,0006	99,99995	6,66725	100,008

Ejemplo 2. Composiciones de imprimación a base de CHDM-PEG coPC-CeO₂

- 5 Similar al ejemplo 1, en lugar de CHDM-PPG coPC, se preparó CHDM-PEG coPC y se usó en la composición de imprimación. Tal y como se usa en el presente documento, PEG significa polietilenglicol.

Ejemplo 3. Composiciones de imprimación a base de TCDDM-PPG coPC-CeO₂

- 10 Similar al ejemplo 1, en lugar de CHDM-PPG coPC, se preparó TCDDM-PPG coPC y se usó en la composición de imprimación. Tal y como se usa en el presente documento, TCDDM significa triclododecanodimetanol.

Ejemplo 4. Composiciones de imprimación a base de TCDDM-PEG coPC-CeO₂

- 15 Similar al ejemplo 1, en lugar de CHDM-PPG coPC, se preparó TCDDM-PPG coPC y se usó en la composición de imprimación.

Ejemplo 5. Mezcla de composiciones de imprimación a base de CHDM-PPG coPC y TCDDM-PPG coPC-CeO₂

- 20 Similar al ejemplo 1, en lugar de CHDM-PPG coPC, se preparó una mezcla 1:1 de CHDM-PPG coPC y TCDDM-PPG coPC y se usó en la composición de imprimación.

Ejemplo 6. Composiciones de imprimación a base de CHDM-PPG coPC sililado -CeO₂

- 25 Parte A. Preparación de CHDM-PPG coPC sililado

Procedimiento general: La reacción se llevó a cabo sin disolvente. Se cargaron copolicarbonato diol y 3-isocianatopropiltrimetoxisilano en una relación molar 1:2 en un matraz de fondo redondo. A la mezcla anterior se añadió una cantidad catalítica del catalizador dilaurato de dibutylestano (10-50 ppm). La mezcla de reacción se calentó hasta 80-85 °C con agitación. La reacción se controló mediante el espectro FTIR para determinar la desaparición del pico -NCO. Una vez completada la reacción (2-5 horas), la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. En los casos en los que las reacciones se llevaron a cabo en un disolvente (tolueno/DMF), el disolvente se eliminó de la mezcla de reacción mediante vacío.

- 35 Parte B. Preparación de composiciones de imprimación

Similar al ejemplo 1, en lugar de CHDM-PPG coPC, se preparó CHDM-PPG coPC sililado y se usó en la composición de imprimación.

- 40 **Ejemplo 7. Composiciones de imprimación a base de TCDDM-PPG coPC sililado -CeO₂**

Similar al ejemplo 6, en lugar de CHDM-PPG coPC sililado, se preparó TCDDM-PPG coPC totalmente sililado y se usó en la composición de imprimación.

- 45 **Ejemplo 8. Mezcla de composiciones de imprimación a base de CHDM-PPG coPC sililado y TCDDM-PPG coPC sililado -CeO₂**

Similar al ejemplo 1, en lugar de CHDM-PPG coPC, se preparó una mezcla de CHDM-PPG coPC totalmente sililado y TCDDM-PPG coPC totalmente sililado y se usó en la composición de imprimación.

50

Ejemplo Comparativo A. Composiciones de imprimación a base de PMMA/CeO₂

5 Se agitó una mezcla de poli(metacrilato de metilo) ("PMMA") y diacetona alcohol en un matraz de fondo redondo a temperatura ambiente durante 5 minutos. Posteriormente se añadió 1-metoxi-2-propanol mientras se agitaba a temperatura ambiente. A la solución anterior se añadió lentamente óxido de cerio acuoso (20 % en peso) durante un periodo de 5 minutos a temperatura ambiente. El PPMA precipitó en cuanto se añadió el CeO₂ acuoso. Esto demuestra que la dispersión PMMA/CeO₂ no es adecuada para su uso como composición de imprimación.

Tabla 5 Composición de imprimación 5

Componente	Cantidad en g	% en peso	No volátiles	% en peso de la película seca
PMMA	1	1,6667	1,6667	33,3297
Diacetona alcohol (DA)	24,5	40,8329		
1-metoxi-2-propanol (MP)	24,5	40,8329		
20 % en peso de CeO ₂ acuoso - 10 g				
Contenido de CeO ₂	2	3,3333	3,333	66,6513
Contenido de agua	8	13,3332		
BYK®-331	0,0006	0,00095	0,00095	0,019
	60,001	100	5,00065	100

10

Ejemplo Comparativo B. Composiciones de imprimación a base de PPG/CeO₂

15 Se agitó una mezcla de polipropilenglicol (PPG) con Mn ~ 425 y diacetona alcohol en un matraz de fondo redondo a temperatura ambiente durante 5 minutos. Posteriormente se añadió 1-metoxi-2-propanol mientras se agitaba a temperatura ambiente. A la solución anterior se añadió lentamente óxido de cerio acuoso (20 % en peso) durante un periodo de 5 minutos a temperatura ambiente. La agitación se continuó durante 30 minutos a la misma temperatura. Finalmente, a la mezcla anterior se añadió BYK®-331 y se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se obtuvo la composición de imprimación en forma de un líquido amarillo transparente (pH 4-4,4). Se encontró que esta composición resultante no era adecuada para su uso como imprimación, ya que se obtenía una capa visualmente no uniforme cuando se aplicaba sobre el sustrato de policarbonato y se secaba.

20

Tabla 6 Composición de imprimación 6

Componente	Cantidad en g	% en peso	No volátiles	% en peso de la película seca
PPG (Mn 425)	1	1,6667	1,6667	33,3297
Diacetona alcohol (DA)	24,5	40,8329		
1-metoxi-2-propanol (MP)	24,5	40,8329		
20 % en peso de CeO ₂ acuoso - 10 g				
Contenido de CeO ₂	2	3,3333	3,333	66,6513
Contenido de agua	8	13,3332		
BYK®-331	0,0006	0,00095	0,00095	0,019
	60,001	100	5,00065	100

25

Ejemplo Comparativo C. Composiciones de imprimación a base de PPG/CeO₂

Similar al ejemplo comparativo B, con la excepción de que se usó PPG con mayores pesos moleculares (Mn ~ 1000, 2000 y 8000) en lugar de PPG con Mn ~ 425. Se encontró que las composiciones resultantes no eran adecuadas para su uso como imprimación, ya que se obtenía una capa visualmente no uniforme cuando se aplicaban sobre el sustrato de policarbonato y se secaban.

30

Ejemplo Comparativo D. Composiciones de imprimación a base de PEG/CeO₂

35 Similar al ejemplo comparativo B, con la excepción de que se usó PEG con Mn ~ 300, en lugar de PPG con Mn ~ 425. Se encontró que esta composición resultante no era adecuada para su uso como imprimación, ya que se obtenía una capa visualmente no uniforme cuando se aplicaba sobre el sustrato de policarbonato y se secaba.

35

Ejemplo Comparativo E. Composiciones de imprimación a base de homopolímero de CHDM/CeO₂

Se agitó una mezcla de homopolímero de CHDM y diacetona alcohol en un matraz de fondo redondo a temperatura ambiente durante 5 minutos. Posteriormente se añadió 1-metoxi-2-propanol mientras se agitaba a temperatura ambiente. A la solución anterior se añadió lentamente óxido de cerio acuoso (20 % en peso) durante un periodo de 5 minutos a temperatura ambiente. El homopolímero de CHDM precipitó en cuanto se añadió el CeO₂ acuoso. Esto demuestra que la dispersión homopolímero de CHDM/CeO₂ no es adecuada para su uso como imprimación.

Ejemplo 9. Composiciones de imprimación a base de poliuretanos de CHDM-PPG coPC-CeO₂

Parte A. Preparación de poliuretanos derivados de CHDM-PPG coPC

Procedimiento general: Se sintetizaron prepolímeros poliuretano terminados en NCO o en hidroxilo mediante extensión de la cadena de un copolicarbonato diol terminado en hidroxilo con diisocianato. Dependiendo de la relación de NCO/OH, se prepararon poliuretanos terminados en hidroxilo o en isocianato. La reacción se puede llevar a cabo tanto con disolvente como sin disolvente. En los casos en los que la reacción se efectuó en un disolvente (tolueno/DMF), el disolvente se eliminó de la mezcla de reacción al vacío una vez completada la reacción.

Parte B. Preparación de las composiciones de imprimación (propuestas)

Similar al ejemplo 1, en lugar de CHDM-PPG coPC, se usan poliuretanos de CHDM-PPG coPC en las composiciones de imprimación.

Ejemplo 10. Composiciones de imprimación a base de poliuretano sillado de CHDM-PPG coPC - CeO₂

Parte A. Preparación de poliuretano sillado derivado de CHDM-PPG coPC

Se cargaron el poliuretano preparado en la Parte A del Ejemplo 9 anterior y 3-isocianatopropiltrimetoxi silano en una relación molar de 1:2 en un matraz de fondo redondo. A la mezcla se añadieron de 10 a 20 ppm de dilaurato de dibutilestaño. La reacción se calentó hasta una temperatura de 80 a 85 °C con agitación. La reacción se controló mediante el espectro FTIR, para determinar la desaparición del pico -NCO. Una vez completada la reacción al cabo de un periodo de 2 a 5 horas, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente para producir el producto deseado.

Parte B. Preparación de la composición de imprimación (propuesta)

Similar al ejemplo 1, en lugar de CHDM-PPG coPC, se usa poliuretano sillado de CHDM-PPG coPC en la composición de imprimación.

Ejemplo 11. Ejemplos de recubrimiento 1, 2 y Ejemplo de recubrimiento comparativo A

Parte A. Preparación de un recubrimiento duro de silicona que comprende una dispersión de resina de siloxanol / sílice coloidal

Se cargaron 704,3 g de metiltrimetoxisilano y 16,75 g de ácido acético en un matraz Erlenmeyer de 3 l. Se añadió una barra de agitación magnética y después se enfrió el matraz en un baño de hielo mientras se agitaba mediante un agitador magnético. Una vez que la mezcla del matraz alcanzó una temperatura de < 10 °C, se añadió una mezcla de 283,2 g de sílice coloidal AS40 (Grace Davidson) y 250,4 g de agua desionizada durante un periodo de 20-30 minutos mientras se agitaba. Se tuvo cuidado de no dejar que la temperatura de la mezcla de reacción aumentara a > 35 °C durante la adición de la mezcla sílice coloidal/agua. Una vez completada la adición, la mezcla se dejó en agitación durante ~ 16 horas mientras se fundía el baño de hielo y la dispersión se calentaba hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción, ahora una suspensión turbia, se diluyó después con 330,5 g de isopropanol, 326,3 g de n-butanol y 37,45 g de ácido acético. La mezcla de reacción se dejó reposar de nuevo durante > 24 horas, y después se añadieron 2,06 g de solución de acetato de tetrabutilamonio y 0,37 g de BYK®302 (BYK®-Chemie) para proporcionar una composición de recubrimiento. Esta composición de recubrimiento se dejó envejecer a temperatura ambiente durante > 4 semanas antes de la aplicación sobre un sustrato imprimado.

Parte B. Recubrimiento de policarbonatos

La composición de imprimación 1 descrita en el ejemplo 1 se depositó sobre un sustrato de policarbonato. El disolvente se evaporó posteriormente; y la composición de imprimación se curó para proporcionar una capa de imprimación.

El recubrimiento superior de silicona preparado en la Parte A del ejemplo 11 o de AS4700 se depositaron después sobre la capa de imprimación y se curaron térmicamente para proporcionar los Ejemplos de recubrimiento 1 y 2.

A efectos comparativos, se preparó el conjunto de un recubrimiento duro de silicona que contenía SHP470 como imprimación y AS4700 como recubrimiento superior para proporcionar el Ejemplo de recubrimiento comparativo A. Las combinaciones específicas de la imprimación y el recubrimiento superior para los Ejemplos de recubrimiento 1 y 2 y el Ejemplo de recubrimiento comparativo A se dan en la tabla 7.

La resistencia a la abrasión normal, la adhesión y las propiedades ópticas observadas para el sustrato de policarbonato recubierto con el conjunto descrito en la tabla 7 se dan en la tabla 8.

Tabla 7. Ejemplos de recubrimiento

Ejemplo de recubrimiento	Imprimación	Recubrimiento superior
1	Composición de imprimación 1 del Ejemplo 1	Parte A del Ejemplo 11
2	Composición de imprimación 1 del Ejemplo 1	AS4700
Comparativo A	SHP470	AS4700

Tabla 8. Resistencia a la abrasión, adhesión y propiedades ópticas para sustratos de policarbonato recubiertos.

Ejemplo de recubrimiento	Abrasión Taber			
	% T	% Turbidez	ciclos ΔH500	Adhesión
1	88,1	0,89	3,0	5B
2	88,4	0,81	3,7	5B
Comparativo A	90,3	0,68	6,1	5B

Como se muestra en la Tabla 8, el Ejemplo de recubrimiento 2 para PC mostraba una resistencia a la abrasión, una adhesión y unas propiedades ópticas buenas, similares a las del recubrimiento SHP470/AS4700. Se observan propiedades similares para el Ejemplo de recubrimiento 1 en el que el recubrimiento superior no contiene el absorbente de UV orgánico. Como se infiere del análisis MET de la sección transversal mostrado en la Figura 3, no hay micro-grietas ni delaminación en las interfaces (PC/imprimación/recubrimiento superior).

Ejemplo 12. Ejemplo de recubrimiento 3 y Ejemplos de recubrimiento comparativos B y C

Ejemplo de recubrimiento 3: Una mezcla de 2,0 g de CHDM-PPG coPC (Mn ~ 1200), 24,00 g de diacetona alcohol, y 24,00 g de 1-metoxi-2-propanol se mezcló a temperatura ambiente para proporcionar una solución. A la solución de CHDM-PPG coPC se añadieron 2,04 g de óxido de cerio acuoso (20 % en peso). La mezcla resultante se agitó hasta obtener una dispersión homogénea. A la dispersión se añadieron 0,004 g de BYK®-331 como agente de flujo/nivelación para proporcionar una composición de imprimación. La composición de imprimación era un líquido amarillo transparente (pH 3,5-4,4).

Esta composición de imprimación se depositó sobre un sustrato de policarbonato. El disolvente se eliminó y la composición de imprimación se curó para proporcionar una capa de imprimación. El recubrimiento superior de silicona del ejemplo 11, parte A, se depositó sobre la capa de imprimación y se curó térmicamente para proporcionar el Ejemplo de recubrimiento 3.

Ejemplo de recubrimiento comparativo B: Al recubrimiento duro de silicona preparado en la Parte A del Ejemplo 11 se añadió CeO₂ para proporcionar un recubrimiento duro que contenía CeO₂. El recubrimiento duro que contenía CeO₂ se depositó sobre un sustrato de vidrio sin imprimación para proporcionar el Ejemplo de recubrimiento comparativo B.

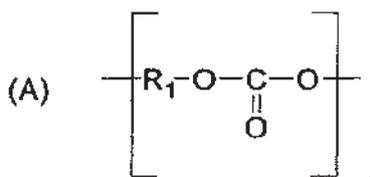
Ejemplo de recubrimiento comparativo C: Un sustrato de policarbonato se imprimó con SHP470 y después se recubrió con AS4000 como recubrimiento superior para proporcionar el Ejemplo de recubrimiento comparativo C.

La pérdida de absorbancia en la exposición a la radiación UV para los Ejemplos de recubrimiento comparativos B y C se muestra en la Figura 4. El rendimiento de resistencia a la intemperie esperado del Ejemplo de recubrimiento 3 se muestra también en la Figura 4.

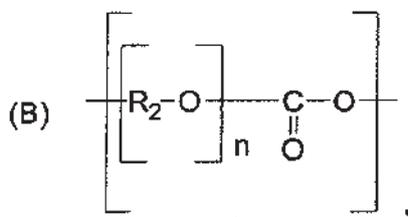
Aunque la invención se ha descrito previamente con referencia a realizaciones específicas de la misma, es evidente que se pueden efectuar muchos cambios, modificaciones y variaciones partiendo del concepto de la invención divulgada en el presente documento. De acuerdo con ello, se pretende abarcar todos estos cambios, modificaciones, y variaciones que caen dentro del espíritu y amplio alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de imprimación que comprende (1) un agente absorbente de UV inorgánico seleccionado entre el grupo que consiste en CeOx, TiOx, ZnOx, ZrOx, y combinaciones de los mismos, en los que x es 1-2; y (2) un polímero seleccionado entre (i) un copolicarbonato que comprende unidades de repetición A y B, y (ii) un poliuretano obtenido mediante reacción de un poliisocianato y un copolicarbonato diol que comprende unidades de repetición A y B, en los que las unidades de repetición A y B están representadas mediante las fórmulas siguientes:



y

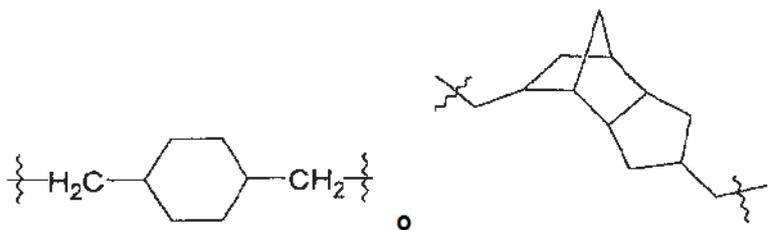


- 10 en las que la relación molar de las unidades (A) con respecto a las unidades (B) está en el intervalo de aproximadamente 9:1 a aproximadamente 1:9, y en las que R₁ es un grupo alicíclico divalente C8 a C12, R₂ es un grupo divalente seleccionado entre el grupo que consiste en etileno, propileno y combinaciones de los mismos, n es un número entero que varía de 4 a 40;
- 15 en la que el agente absorbente de UV está presente en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 80 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de imprimación.

- 20 2. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que el copolicarbonato del componente (2)(i) comprende grupos terminales, en el que cada grupo terminal es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, y un grupo sililo sustituido de fórmula



- 25 en la que R¹ es un residuo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, cada Y es independientemente un miembro seleccionado entre el 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.
- 30 3. La composición de imprimación de la reivindicación 2, en la que más de un 95 por ciento molar de los grupos terminales del copolicarbonato del componente (2)(i) son grupos sililo de Fórmula I), o en la que más de un 95 por ciento molar de los grupos terminales del copolicarbonato del componente (2)(i) son grupos hidroxilo.
4. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que cada aparición de R¹ es independientemente

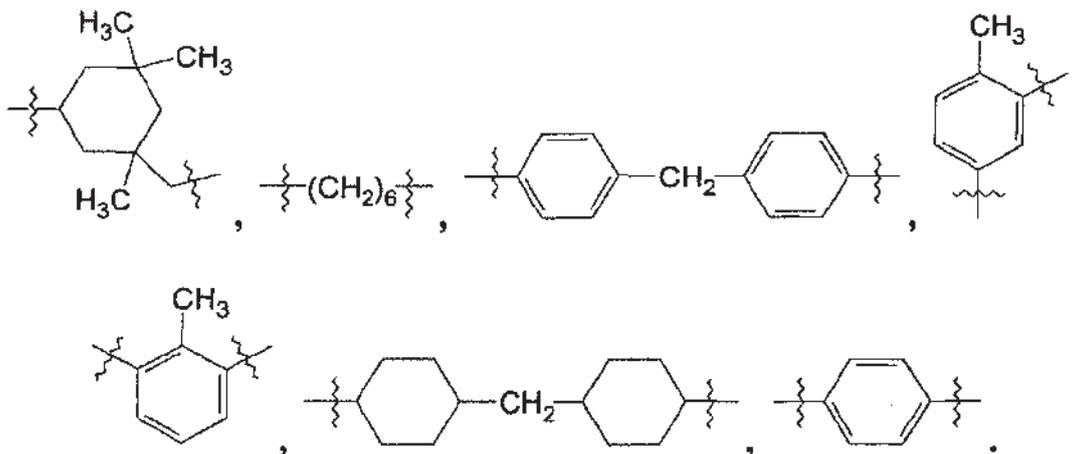


5. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que el poliisocianato es un diisocianato representado por

5



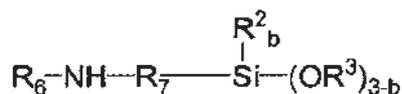
en el que R₄ se selecciona entre



10

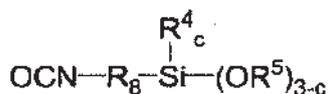
6. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que el poliuretano está terminado en hidroxilo o terminado en isocianato, o en la que el poliuretano está sililado con al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en aminosilano e isocianatosilano, preferentemente en la que el aminosilano tiene como fórmula general:

15



20

en la que R₆ es hidrógeno o un grupo alquilo con de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, R₇ es un grupo alquileno divalente con de 1 a 10 átomos de carbono, R² y R³ son independientemente un grupo alquilo con de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono o un grupo arilo con de aproximadamente 6 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y b tiene un valor de 0, 1 o 2; y el isocianatosilano tiene como fórmula general:



25

en la que R₈ es un grupo alquileno divalente con de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo alquilo con de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono o un grupo arilo con de aproximadamente 6 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y c tiene un valor de 0, 1 o 2.

30

7. Un artículo recubierto que comprende un sustrato polimérico, una capa de imprimación dispuesta sobre al menos una superficie de dicho sustrato, y una capa resistente a la abrasión dispuesta sobre dicha capa de imprimación, en

el que dicha capa de imprimación está preparada a partir de la composición de imprimación de la reivindicación 1.

8. El artículo recubierto de la reivindicación 7, en el que dicha capa resistente a la abrasión es un recubrimiento duro de silicona, o una capa de oxycarburo de silicio hidrogenado.

9. El artículo recubierto de la reivindicación 8, en el que la capa de oxycarburo de silicio hidrogenado se deposita sobre la capa de imprimación mediante deposición física en fase de vapor o deposición por plasma, preferentemente mediante un método seleccionado entre el grupo que consiste en deposición química en fase de vapor mejorada con plasma, plasma térmico con expansión, plasma de microondas, plasma de acoplamiento inductivo, deposición química en fase de vapor con plasma de alta densidad, y combinaciones de los mismos, o mediante uno de los siguientes: pulverización iónica, ablación láser, deposición por arco catódico, y evaporación por haz de electrones.

10. Un método para proporcionar un sustrato polimérico recubierto con un sistema de recubrimiento resistente a la intemperie y a la abrasión, que comprende las etapas de:

- (i) aplicar la composición de imprimación de la reivindicación 1 sobre un sustrato polimérico;
- (ii) curar la composición de imprimación para proporcionar una capa de imprimación; y
- (iii) disponer una capa resistente a la abrasión sobre la capa de imprimación para obtener de este modo el sustrato polimérico recubierto con un sistema de recubrimiento resistente a la intemperie y a la abrasión.

11. El método de la reivindicación 10 o el artículo recubierto de la reivindicación 8, en los que la capa resistente a la abrasión es un recubrimiento superior basado en compuestos orgánicos.

12. El método de la reivindicación 10, en el que la etapa (iii) comprende: aplicar una composición de recubrimiento superior basado en compuestos orgánicos sobre la capa de imprimación, y curar la composición para proporcionar el recubrimiento superior basado en compuestos orgánicos sobre la capa de imprimación.

13. El método de la reivindicación 10, en el que la capa resistente a la abrasión es un recubrimiento duro de silicona.

14. El método de la reivindicación 10, en el que la etapa (iii) comprende: aplicar una composición de recubrimiento duro de silicona sobre la capa de imprimación, y curar la composición para proporcionar el recubrimiento duro de silicona sobre la capa de imprimación.

15. El método de la reivindicación 10, en el que la capa resistente a la abrasión es una capa de oxycarburo de silicio hidrogenado.

16. El método de la reivindicación 10, en el que la etapa (iii) comprende depositar una capa de oxycarburo de silicio hidrogenado sobre la capa de imprimación mediante uno de los siguientes: deposición por plasma y deposición física en fase de vapor.

17. El método de la reivindicación 10, en el que la composición de imprimación se deposita sobre el sustrato polimérico mediante recubrimiento por flujo, recubrimiento por inmersión o recubrimiento por rotación.

18. El método de la reivindicación 10 o el artículo recubierto de la reivindicación 9, en los que dicho sustrato polimérico se selecciona entre policarbonatos y copolicarbonatos, polímeros acrílicos, poliésteres, poliamidas, poliimidas, copolímero de acrilonitrilo-estireno, terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, cloruro de polivinilo, polietileno, y combinaciones de los mismos.

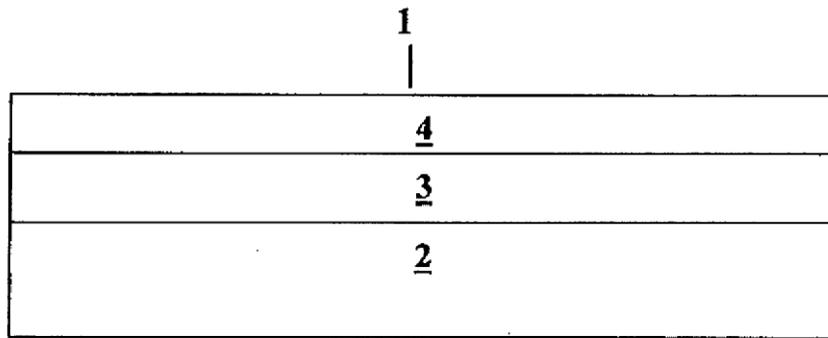


Figura 1

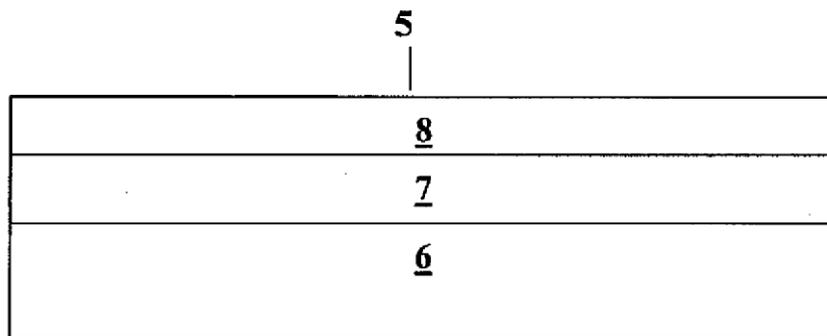
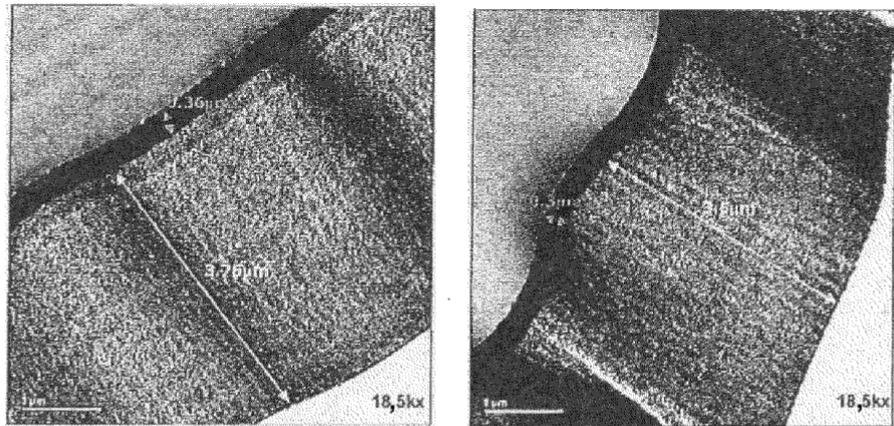


Figura 2



(i)

(ii)

Figura 3 (i) Ejemplo de recubrimiento 2 y (ii) Ejemplo de recubrimiento 1

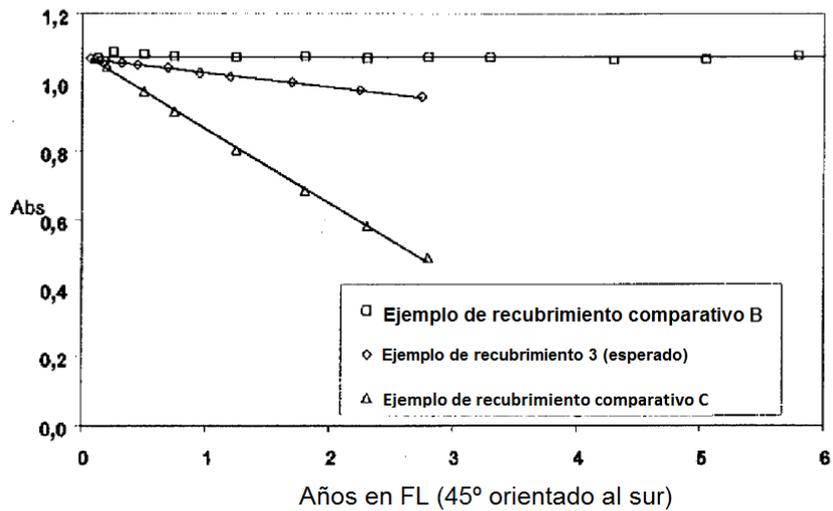


Figura 4